Synthese und Fragmentierung von 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazolen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Dimitra Daniil
aus Examilion/Korinth
Griechenland

1977

C 520

Synthese und Fragmentierung von 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazolen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Dimitra Daniil
aus Examilion/Korinth
Griechenland

1977

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Okt. 1977

Dekan: Prof. Dr. W. Zeil

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Meier

2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Bayer

Meinen Eltern

Mein Dank gilt dem Herrn Professor Dr. H. Meier
für die vielen fachlichen Ratschläge sowie anregenden
Diskussionen über das bearbeitete Gebiet.

Der Inhalt dieser Arbeit ist auszugsweise veröffentlicht unter:

1. Abschnitt: B I, IV 1 und 2

Herbert Meier und Dimitra Daniil
"Photolyse der 2-Oxo-1-oxa-3,4-diazaspiro[4,n]alk-3-ene"
Chem. Zeitung 100, 89 (1976).

2. Abschnitt: B I, II und IV 1 und 2

Dimitra Daniil und Herbert Meier
"Photochemie von 2,5-Dihydro-1,3,4-oxadiazol-2-onen"
J. Heterocyclic. Chem. 13, 649 (1976).

3. Abschnitt: B IV 4

Dimitra Daniil und Herbert Meier
"Photolyse von 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazolen in Gegenwart von Olefinen"
Tetrahedron Letters 36, 3155 (1977).

4. Abschnitt: B V, VI

Dimitra Daniil, G. Gauglitz und Herbert Meier
"Kinetic Investigation of the Photolysis of 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazoles"
Photochem. and Photobiol. im Druck 1977.

5. Abschnitt: B III 3

Dimitra Daniil und Herbert Meier
"[illegible]-Diazocarbonylverbindungen aus Semicarbazonen"
Synthesis, in Vorbereitung 1977.

INHALTSVERZEICHNIS Seite

A. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG 1

B. THEORETISCHER TEIL 11

I. Synthese der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole 11

II. Spektroskopischer Teil 19

1. UV-Spektren der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole 2b,c,d 19

2. IR-Spektren der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole 20

3. ^{13}C-Spektren der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole 23

4. H-NMR-Spektren der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole 27

5. Massenspektren der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole 27

III. Thermolyse von 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole 32

1. Experimente von J. Warkentin und Mitarbeiter 32

2. Eigener Thermolyseversuch von 2-Oxo-5,5-dimethyl-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol in Triäthylamin 36

3. Präparative Auswertung zur Darstellung von Diazoverbindungen 37

IV. Präparative Photolysen 42
1. Belichtung in inerten Solventien 42
2. Belichtung in Äthern 44
3. Belichtung in Aminen 49
4. Belichtung in Olefinen 57
V. Kinetische Untersuchungen 70
VI. Quantenausbeute-Messungen 76

C. ZUSAMMENFASSUNG 80

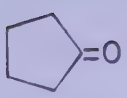
D. EXPERIMENTELLER TEIL 86
1. Allgemeines 86
2. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der 2-Oxo-5,5-polymethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole 2 86
3. Darstellung der Diazoverbindungen 7 aus Semicarbazonen 91
4. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Belichtung der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole 93
5. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Cycloalkyliden-äthyliden-hydrazine 11 aus Cycloalkanonhydrazonen 12 94
6. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Vergleichssynthese der Hydrazone aus Ketonen und 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen 16 aus 1-Brom-2-phenyl-2-propen 17 95
7. Gaschromatographische Untersuchungen 99

E. LITERATURVERZEICHNIS

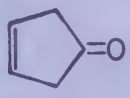
A. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Bei der Photolyse und Thermolyse cyclischer Verbindungen können bei gegebenen strukturellen Voraussetzungen gasförmige Produkte mit hoher Bildungstendenz wie Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid oder Schwefeldioxid eliminiert werden.

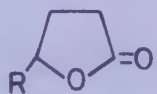
Interessant ist ein Vergleich von Photolyse und Thermolyse an den folgenden Systemen I - IX:



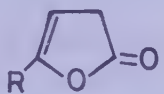
I



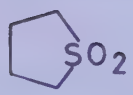
II



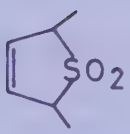
III



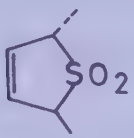
IV



V

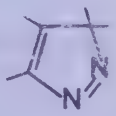


VI a

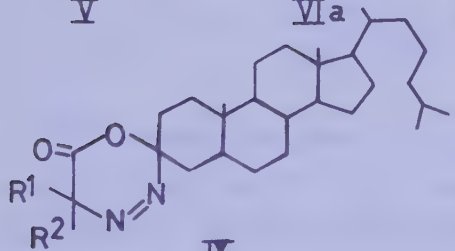


VI b

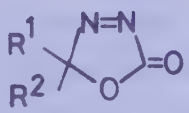
VII



VIII



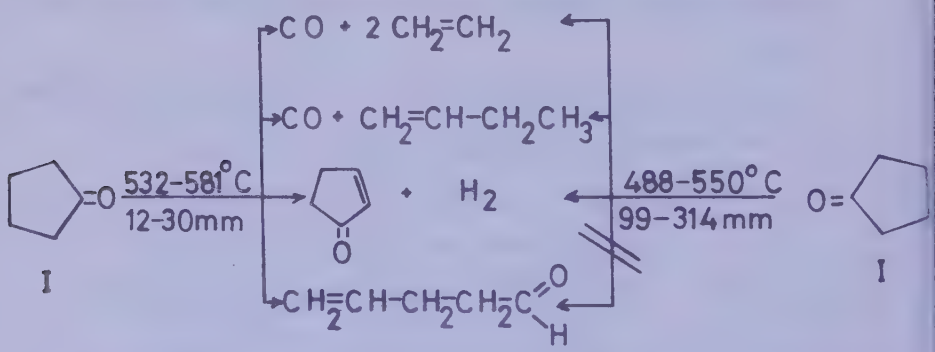
IX



X

Während in der Gasphase Cyclopentanon I photochemisch zu Kohlenmonoxid, Äthylen, Cyclobutan und polymeren Produkten abgebaut wird[1,2], erhält man in flüssiger Phase mit einer Hanovia S-100 Quecksilber-Bogenlampe Penten-(4)-al[3].

Die Thermolyse von Cyclopentanon liefert folgende Produkte[4]:



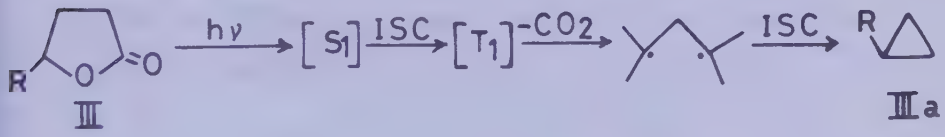
I I

Cyclopent-3-enone lassen sich thermisch wie auch photochemisch nach einem biradikalischen oder synchron Mechanismus in Kohlenmonoxid und 1,3-Butadien[5,6] zersetzen.

II

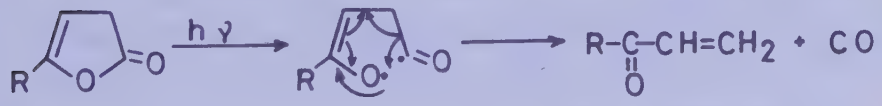
Die Belichtung der 2-Oxo-2,3,4,5-tetrahydrofurane III[7,8] führt unter Decarboxylierung zu den Cyclopropanen IIIa. Im Gegensatz dazu spalten die verwandten 2-Oxo-2,3-dihydrofurane IV thermisch und photochemisch nur Kohlenmonoxid[9,10] ab. Die mechanistischen Studien erlauben die Schlußfolgerung, daß der Photodecarboxylierungsprozess über eine

diskrete diradikalische Zwischenstufe verläuft, die durch Verlust von Kohlendioxid gebildet werden kann.
Möglicherweise erfolgt die Decarboxylierung aus dem Triplett-Zustand des Lactons.
Die Ausbildung eines Dreirings setzt dann ein erneutes intersystem crossing voraus:



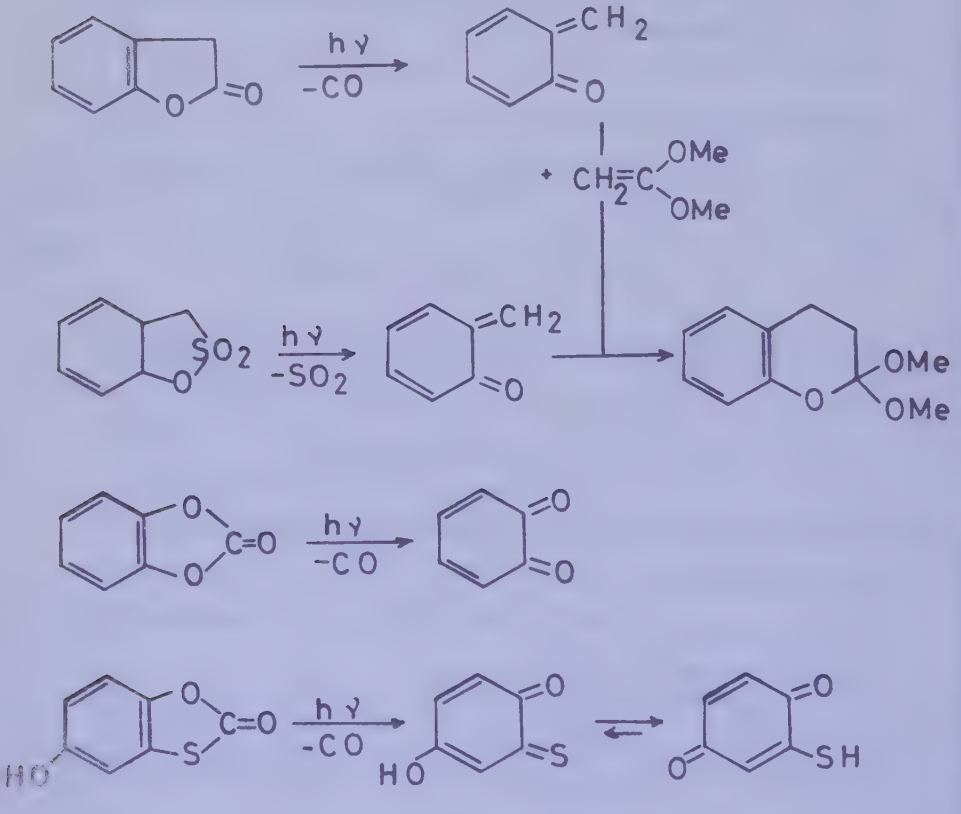
III III a

Aus den Ergebnissen der Photolyse von IV und auch aus der photochemischen Spaltung von Dihydrocumarin[11] kann man schließen, daß eine kritische Bedingung für die Spaltung der O-C=O - Bindung in Lactonen, Carbonaten oder Estern die Anwesenheit einer Doppel-Bindung in Nachbarschaft zum Sauerstoff ist.
Die Stabilisierung des primären Oxy-Radikals ist wahrscheinlich der bestimmende Faktor.



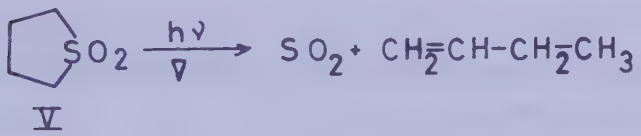
IV IV a

Interessant ist ein Vergleich mit den Photolyseprodukten folgender Benzolderivate[12]:



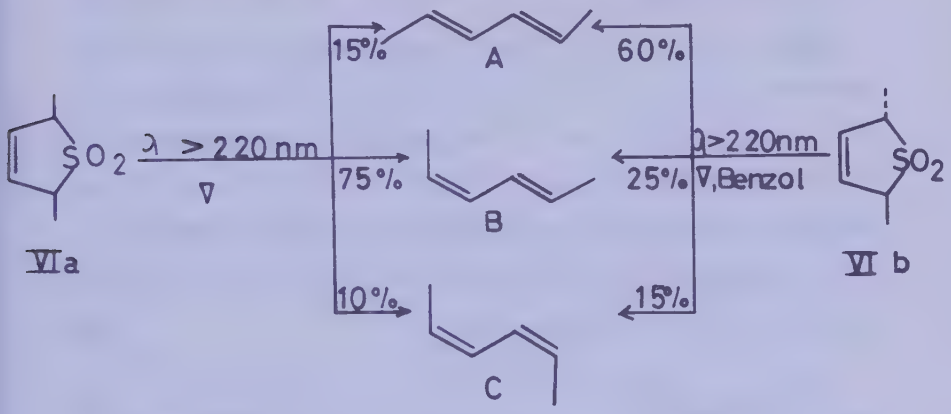
Cyclische Sulfone eliminieren photochemisch und thermisch in gleicher Weise Schwefeldioxid wie die acyclischen Sulfone.

Die entstehenden Radikale stabilisieren sich unter Ausbildung von C=C-Doppelbindungen[13,14].



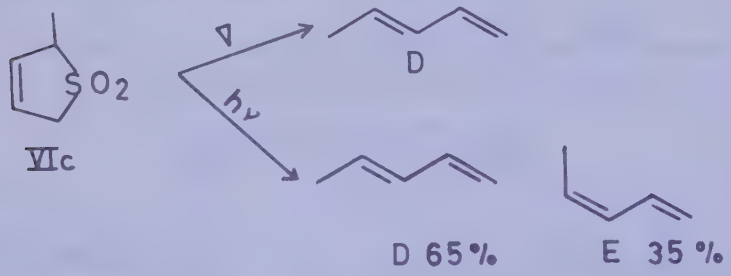
V

Die Bestrahlung von 2,5-Dimethyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid liefert ein Gemisch von Hexadienen-(2,4)[15].

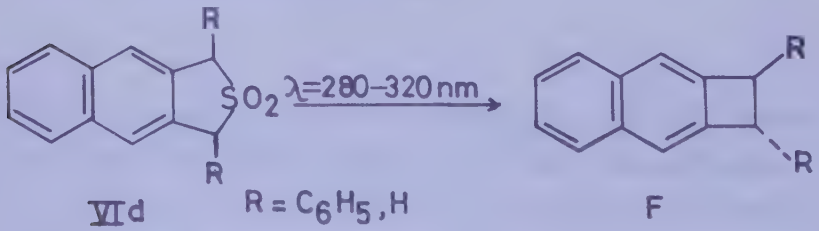


Hierbei stellt jeweils, das durch photochemisch erlaubte conrotatorische Ringöffnung gebildete Hexadien-(2,4) die Hauptkomponente dar. Der Anregungszustand hat dabei Triplett-Multiplizität. Ein schwingungsangeregter Grundzustand sollte in einer thermischen Reaktion einen disrotatorischen Ablauf ergeben.

Die thermische Zersetzung des 2-Methyl-2,5,5-trihydro-thiophen-1,1-dioxid ist stereospezifisch und gibt trans-1,3-Pentadien, während die Photolyse ein Gemisch aus dem cis und trans 1,3-Pentadien liefert[15].



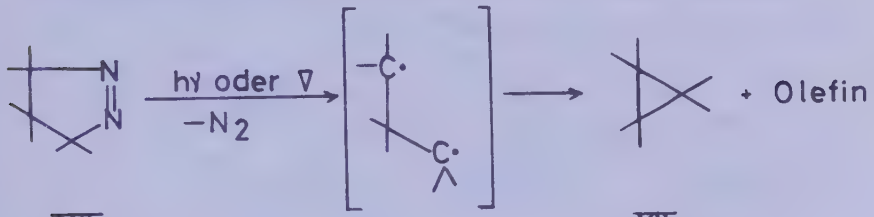
Bei der Belichtung von 1,3-Diphenyl-1,3-dihydro(naphto-[2,3,c]-thiophen)-2,2-dioxid erhält man trans-1,2-Diphenyl-(naphto-[2,3]-cyclobuten)[16].



Wenn die beiden Reste R = H sind, so sind die Produkte photostabil.

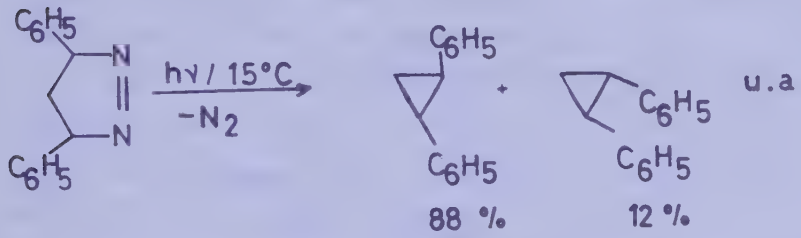
Auf thermischen Weg kann man diese Produkte nicht erhalten.

4,5-Dihydro-3H-Pyrazole VII lassen sich thermisch und photochemisch[17] in Cyclopropane umwandeln.



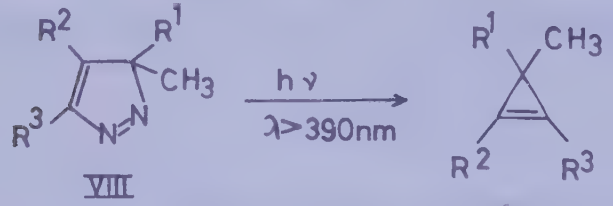
VII VIIa

Die bei den stereoisomeren 4,5-Dihydro-3H-pyrazolen ursprünglich angenommene strenge Stereospezifität des Cyclopropan-Ringschlusses[18] konnte nicht bestätigt werden. Immerhin kann in vielen Fällen mit weitgehender Erhaltung der Konfiguration gerechnet werden. Aus trans-3,5-Diphenyl-4,5-dihydro-3H-pyrazol entsteht cis- und trans-1,2-Diphenyl-cyclopropan[19].



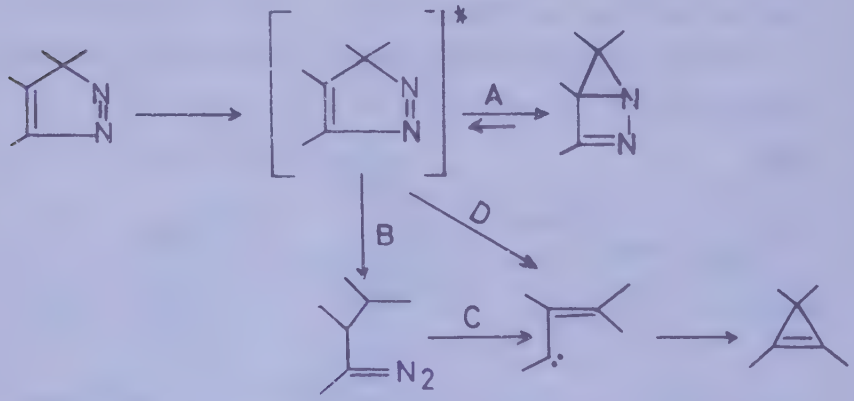
Zusatz eines Triplett-Sensibilisators - meist Benzophenon - führt zum Verlust der Stereospezifität. Man erhält im Endprodukt die trans-Konfiguration, unabhängig von der Konfiguration des 4,5-Dihydro-3H-pyrazols.

Analog zur photochemischen Cyclopropan-Bildung aus 4,5-Dihydro-3H-pyrazol lassen sich aus 3H-Pyrazolen VIII häufig Cyclopropene erhalten[20-22].



VIII

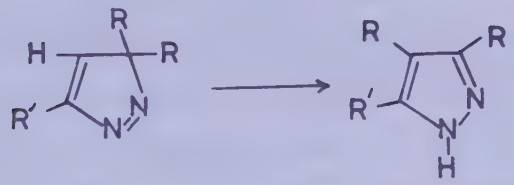
Die Beobachtungen bei der Photolyse von 3H-Pyrazolen können durch das nachfolgende Schema zusammenfassend dargestellt werden[21]:



Bei Verwendung eines geeigneten Wellenlängenbereichs (λ = 320-400 nm) läßt sich die Reaktion auf der Stufe der Diazoverbindung anhalten, die dann in Ausbeuten bis 50% gefaßt werden kann[21].

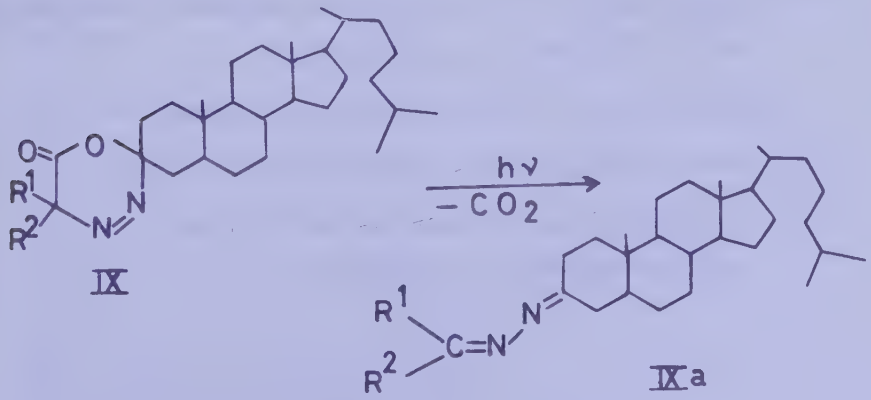
Man kann nicht ausschließen, daß ein Teil der Reaktion im Sinne von Schritt D verläuft.

Thermisch lagern sich die 3,3-disubstituierten Pyrazole in 1H-Pyrazole um[23].



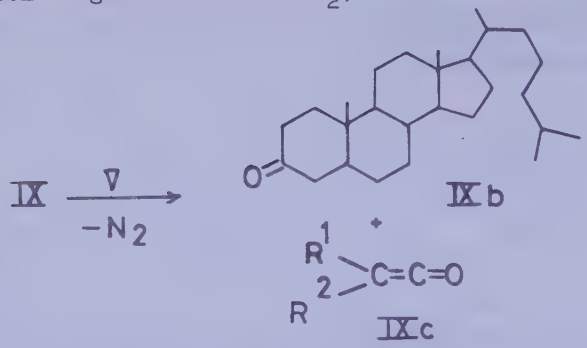
Verbindungen, die am C-4 kein H-Atom sondern andere Sustituenten tragen, liefern bei der Thermolyse verschiedene Produkte, deren Ausbeuten vom Lösungsmittel und von der Temperatur abhängig sind.

Bei den Azolactonen IX[24] könnten auf Grund ihrer Struktur Stickstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid abgespalten werden. Im Experiment zeigt sich, daß IX thermisch und photochemisch verschieden fragmentiert.
Photochemisch entsteht unter Kohlendioxidabspaltung das gemischte Azin:

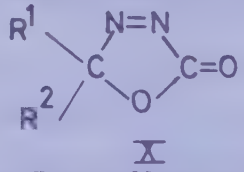


IX IXa

Thermisch fragmentiert IX zu N_2, Cholestanon und Keten:



In Zusammenhang mit den zitierten Arbeiten über photo- und thermolabile Fünfringsysteme ist die Untersuchung der kürzlich erstmals synthetisierten Oxadiazole X interessant[25].



X

Verbindungen dieses Typs sollten zur Abspaltung von Stickstoff, Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid neigen.

<u>In dieser Arbeit werden folgende Schwerpunkte untersucht:</u>

1. Darstellung und spektroskopische Charakterisierung neuer 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole.
2. Thermolyse der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole.
3. Photolyse der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole.
4. Kinetische Untersuchungen des Zerfalls von 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazolen.

B. THEORETISCHER TEIL

I. Synthese der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole

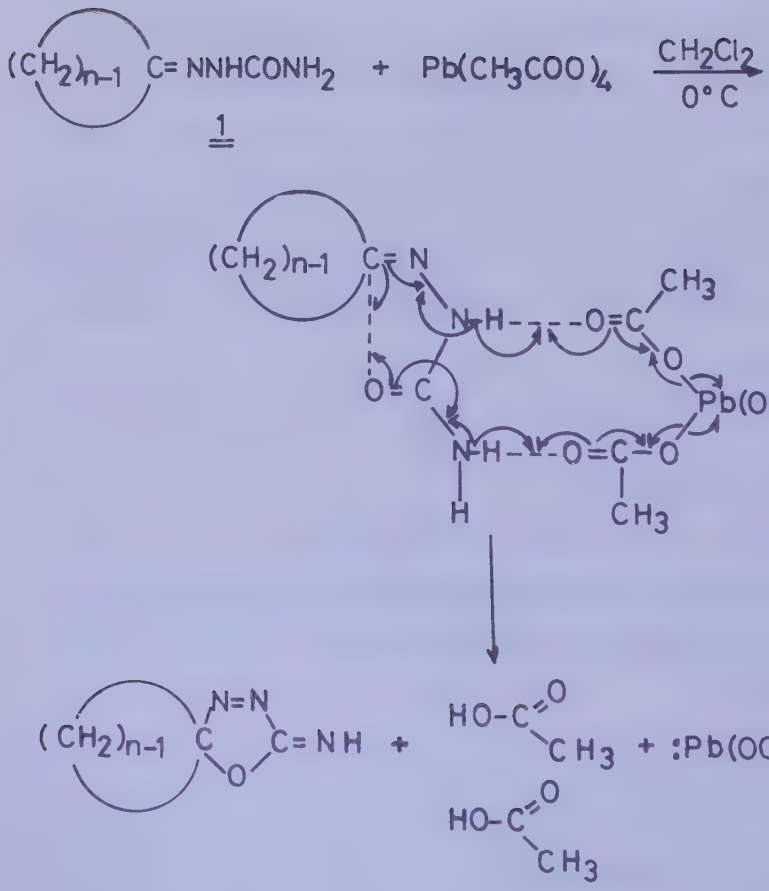
Die Darstellung der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole erfolgt nach einem Verfahren von J. Warkentin und Mitarbeitern[25] durch Oxidation der entsprechenden Cycloalkanon-Semicarbazone und Bleitetraacetat.

Man arbeitet unter Stickstoff in eiskaltem Methylenchlorid. Dabei entsteht ein braunes Produkt, das abfiltriert, gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet wird.

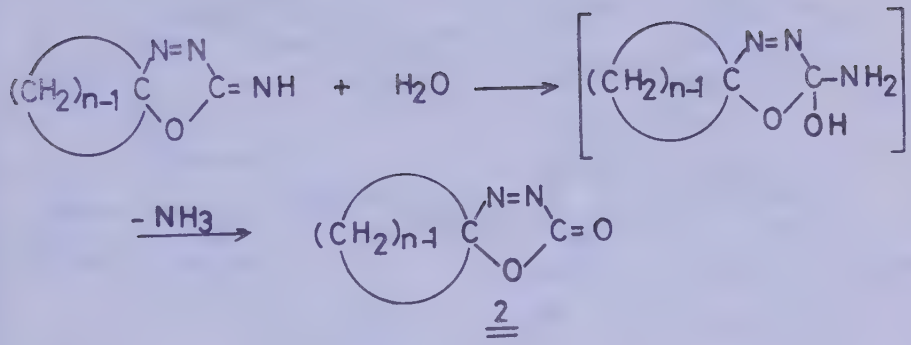
Das Methylenchlorid wird entfernt und der Rückstand über Kieselgel und Benzol in einer gekühlten Säule (8 - 10°C) chromatographiert.

Die Reinigung bereitet Schwierigkeiten, da sich diese Verbindungen durch Licht- und Wärmeeinwirkung sofort zersetzen. Man kann bei dieser Reaktion folgende Mechanismen annehmen:

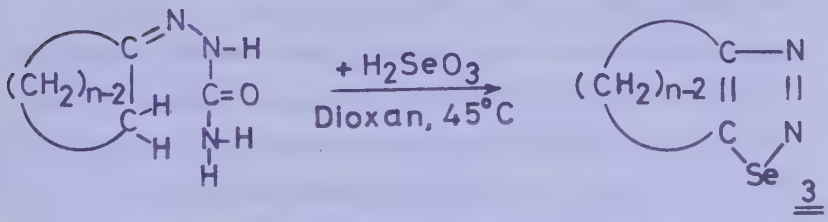
1. Stufe:


(CH2)n-1 C= NNHCONH2 + Pb(CH3COO)4
CH2Cl2
0°C
1
(CH2)n-1 C= N
CH3
Pb(OOCCH3)2
H
CH3
(CH2)n-1
N=N
C= NH
HO-C
CH3
:Pb(OOCCH3)2

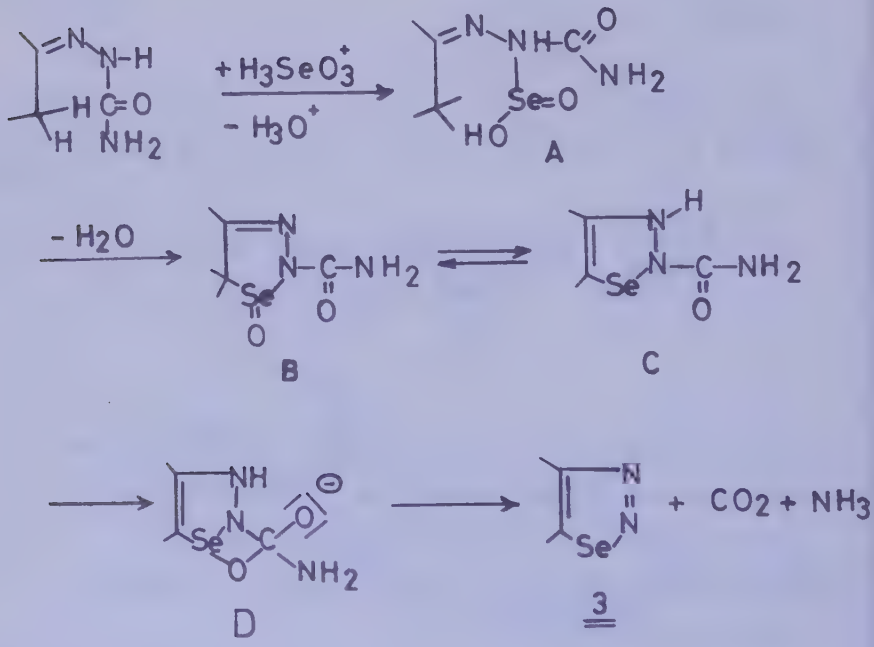
2. Stufe:



Zum Vergleich sei hier die Oxidation der Cycloalkanon-Semicarbazone in Dioxan mit einer überschüssigen gesättigten Lösung von Selendioxid[26] beschrieben. Unter diesen Bedingungen erhält man die Cycloalkeno-1,2,3-Selenadiazole.

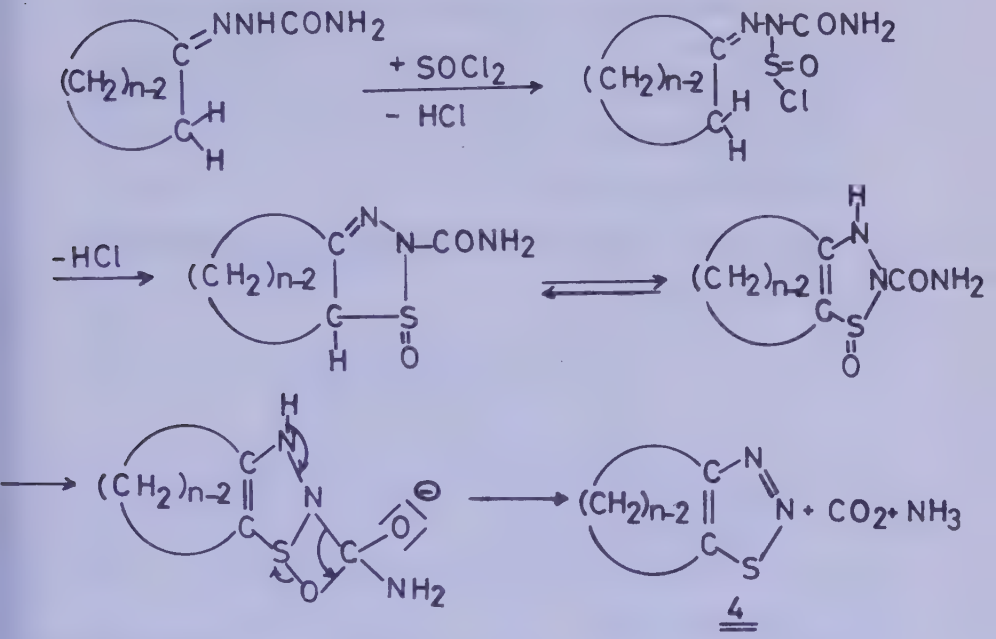


Man nimmt bei dieser Reaktion folgende Mechanismen an:



Die selenige Säure greift danach in protonierter Form als elektrophiles Agens am Stickstoff an.
Unter Wasser-Abspaltung entsteht über die Zwischenstufen A und B der Heterocyclus C. Die Reaktion schreitet schnell weiter, wobei die Abspaltung des Sauerstoffs vom Selen über den Zustand D zum 1,2,3-Selenadiazol führt.
Analog kann man die Cycloalkanone über ihre Semicarbazone und Thionylchlorid[27] oxidieren und man bekommt dann die 1,2,3-Thiadiazole.

Man kann für die Reaktion folgende Mechanismen annehmen:



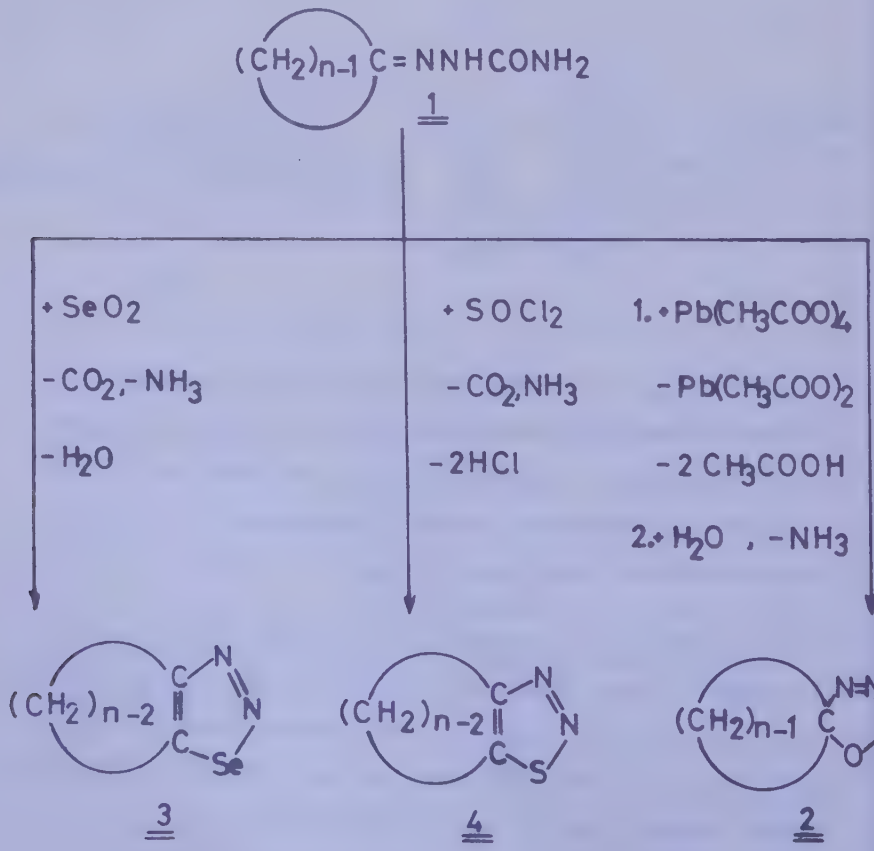
4

Als Abgangsgruppe wurde statt des Carbonylrestes der Tosylrest mit besonderem Erfolg für die Darstellung der 1,2,3-Thiadiazole eingesetzt. Das Verhalten der Cycloalkanon-Tosylhydrazone gegenüber Selendioxid mit Bleitetraacetat ist noch nicht bekannt.

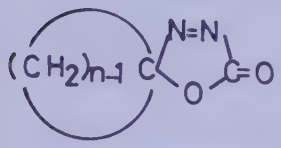
Der wesentliche Unterschied zwischen den Oxidationen mit Selendioxid bzw. Thionylchlorid einerseits und Bleitetraacetat andererseits ist, daß die Ringreaktion nur bei dem Verfahren mit Bleitetraacetat am funktionellen C-Atom selbst, sonst dagegen, in α-Stellung stattfindet.

Dabei entstehen jeweils heterocyclische Fünfringe. Während aber Schwefel und Selen in die Ringe eingebaut werden, ist diese Möglichkeit beim Blei nicht gegeben. Gemeinsam ist für die Zentralatome Schwefel, Selen und Blei der Übergang von der vierwertigen in die zweiwertige Oxidationsstufe.

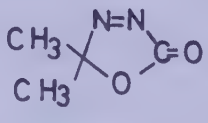
Das folgende Schema stellt eine kurze Zusammenfassung der drei Wege dar:



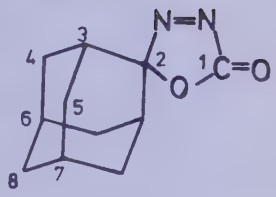
Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole hergestellt:



n = 5, 6, 7, 8 **2 a, b, c, d**

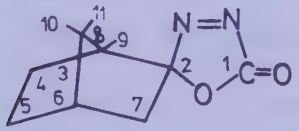


2 e

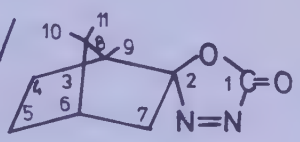


2 f

Wie man sehen kann, ist bei dem Campher-Molekül die Bildung von zwei Diastereomeren möglich:



2 g



2 g'

Von jedem Diastereomeren gibt es ein Enantiomerenpaar (Spiegelbildisomere), weil die Ausgangssubstanz schon chiral ist.

Folgende Tabelle 1 vergleicht die Ausbeuten, Schmelzpunkte und Siedepunkte der 1,2,3-Selenadiazole, 1,2,3-Thiadiazole und der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole

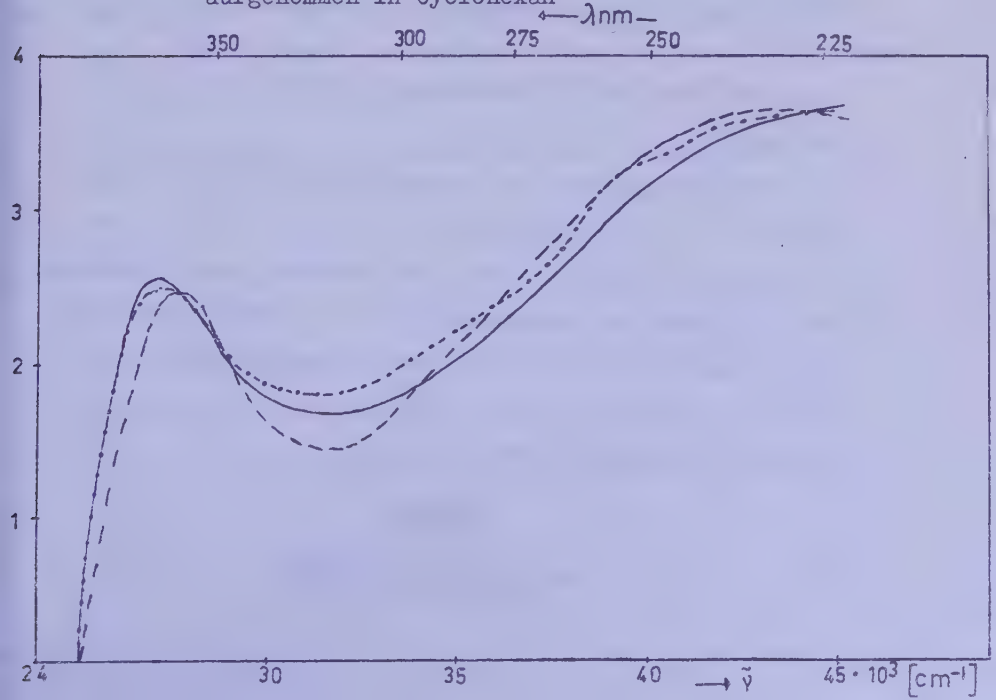
	5-Ring		6-Ring		7-Ring		8-Ring	
	Ausb.	Fp / Kp	Ausb.	Fp / Kp	Ausb.	Fp / Kp	Ausb.	Fp / Kp
Selena-diazole	18%	Fp: 28°	65%	Kp: 95-96° ($8 \cdot 10^{-3}$)	45%	Kp: 102-105° ($5 \cdot 10^{-3}$)	81%	Kp: 102-110° ($8 \cdot 10^{-3}$)
Thia-diazole	22%	Kp: 42-46° (10^{-2})	90%	Kp: 50-56° (10^{-2})	98%	Kp: 76-84° (10^{-2})	96%	Kp: 76-84° (10^{-2})
2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxa-diazole	40%	Fp: 10-11°	38%	Fp: 59-60°	32%	Fp: 14-16°	33%	Fp: 20-23°
2f	50%	Fp: 114-116°						
2g/2g'	40%	Fp: 42-43°						

II. Spektroskopischer Teil

1. UV-Spektren der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole 2b,c,d

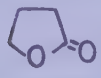
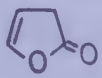
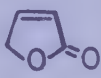
Die UV-Spektren der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole sind charaterisiert durch ein intensitätsschwaches ($\log \varepsilon$ = 2,35...2,49) Maximum bei λ = 360 - 374 nm und ein breites Hauptmaximum ($\log \varepsilon$ = 3,59 - 3,54) bei λ = 231 - 225 nm. Die langwellige Absorption wird durch einen $n \rightarrow \pi^*$ Übergang und die kurzwellige Absorption durch einen $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang verursacht.

Abb. 1: UV-Spektren der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole, aufgenommen in Cyclohexan

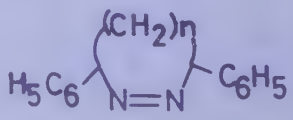


2. IR-Spektren der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole

Die IR-Spektren der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole zeigen charakteristische Banden. Die C-H-Valenzschwingungen erscheinen bei 2950 cm^{-1} und bei 2860 cm^{-1}.
Die intensive Bande bei 2950 cm^{-1} ist die asymmetrische und die weniger intensive Bande bei 2860 cm^{-1} die symmetrische Schwingung der CH_2-Gruppe.
Die sehr intensive Bande bei 1820 cm^{-1} ist die charakteristische Bande für die C=O-Absorption in diesen ungesättigten Fünfring-Lactonen. Ein Vergleich dazu: die Fünfring-Lactone absorbieren zwischen 1750 cm^{-1} und 1800 cm^{-1}

 1770 cm^{-1}  1800 cm^{-1}  1750 cm^{-1}

Man kann die Verschiebung durch die N-Nachbarschaft erklären[28].
Die N=N-Schwingungen erscheinen zwischen 1530 cm^{-1} und 1570 cm^{-1} und zeigen eine starke und eine unmittelbar benachbarte schwache Bande. Die intensive Bande erscheint im 6,- 7-Ring und Adamantan-System bei höherer Frequenz. Im 5- und 8-Ring sind die Intensitätsverhältnisse umgekehrt. Interessant ist der Vergleich der N=N-Absorption in den cyclischen Azo-Verbindungen



und dem Azodicarbonsäureester.

$$C_2H_5OOC-N=N-COOC_2H_5$$

Die Absorption bei den cyclischen Azo-Verbindungen ist von der Ringgröße abhängig[29].

mit n = 1 N=N 1548 cm^{-1}

n = 3 1542 cm^{-1}

n = 4 1537 cm^{-1}

Beim Azodicaronsäureester absorbiert die N=N-Bindung bei 1470 cm^{-1} [30].

Die CH_2-Deformationsschwingungen der Methylengruppen zeigen zwischen 1440 cm^{-1} und 1470 cm^{-1} zwei intensive Banden. In dem Bereich von 800 cm^{-1} bis 1210 cm^{-1} findet man charakteristische intensive Ringgerüstschwingungen. Bei 760 cm^{-1} tritt noch eine weitere für diese Verbindungen charakteristische Bande auf.

Die Werte sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 2: IR-Absorptionen (cm^{-1}) der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole, aufgenommen in direkter Phase, außer 2f und 2g/2g' (KBr)

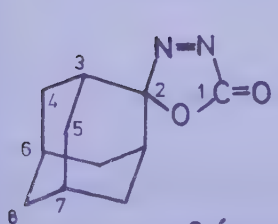
Verbindungen		C-H-Valenzschw.	DH_2-Deform.	C=O	N=N	Ringgerüstschw.
2	a	2950/2860	1455/1435	1820	1545/1530	875/930/1019/1145/1214
	b	2950/2860	1450/1440	1820	1545/1530	858/920/1140/1190
	c	2950/2860	1460/1450	1820	1545/1525	882/932/1062/1138/1210
	d	2950/2860	1470/1450	1820	1570/1545	935/1105/1168
2f		2950/2850	1470/1450	1800	1540/1520	870/909/925/1020/1080/1180
2g/2g'		2950/2880	1480/1450	1810	1533	788/899/938/1005/1055/1088/1115/1135/1160

3. ^{13}C-Spektren der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole

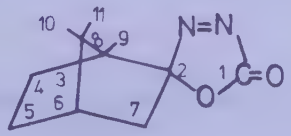
Einen eindeutigen Strukturbeweis für die 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole liefert das ^{13}C-Spektrum. Hier findet man für alle Verbindungen zwei charakteristische Absorptionen, bei 159,1 ppm bis 160,1 ppm sowie bei 120,6 - 128,4 ppm. Das Signal bei tiefstem Feld ist der Carbonylgruppe zuzuordnen, während die Absorptionen bei 120,6 - 128,4 ppm dem Spirokohlenstoff zugeschrieben werden. Die Tieffeldlage des quartären sp^3-Kohlenstoffs, der im Bereich ungesättigter Kohlenstoffe gefunden wird, ist auf den induktiven Effekt des benachbarten Stickstoffs und Sauerstoffs zurückzuführen.

Die folgende Tabelle gibt die δ-Werte der ^{13}C-Absorptionen von 5,- 6-, 7-,8-Ring und Campher- und Adamantanon-Verbindungen wieder.

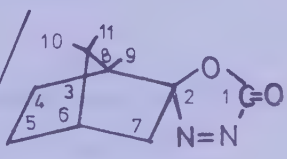
Verbind.	C=O	C_{quart}	α-CH_2-	β-CH_2-	γ-CH_2-	δ-CH_2
2a	160,1	127,2	34,9	25,3	--	--
2b	159,9	120,6	33,0	22,3	24,2	--
2c	159,7	123,5	35,2	22,5	28,7	--
2d	159,7	123,1	31,6	21,6	27,6	23,9



2f



2g



2g'

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11
2f	159,1	124,1	37,4	34,3	34,3	26,9	26,1	36,5	---	---	---
2g	159,9	128,4	54,3	31,3	27,3	45,4	40,0	50,5	9,5	20,7	20,[illegible]
2g'	159,9	127,2	53,5	30,3	26,7	45,2	38,1	50,5	8,8	19,8	19,[illegible]

Tabelle 3: ^{13}C-Spektren (δ-Werte gemessen in $CDCl_3$, TMS als int. Standard)

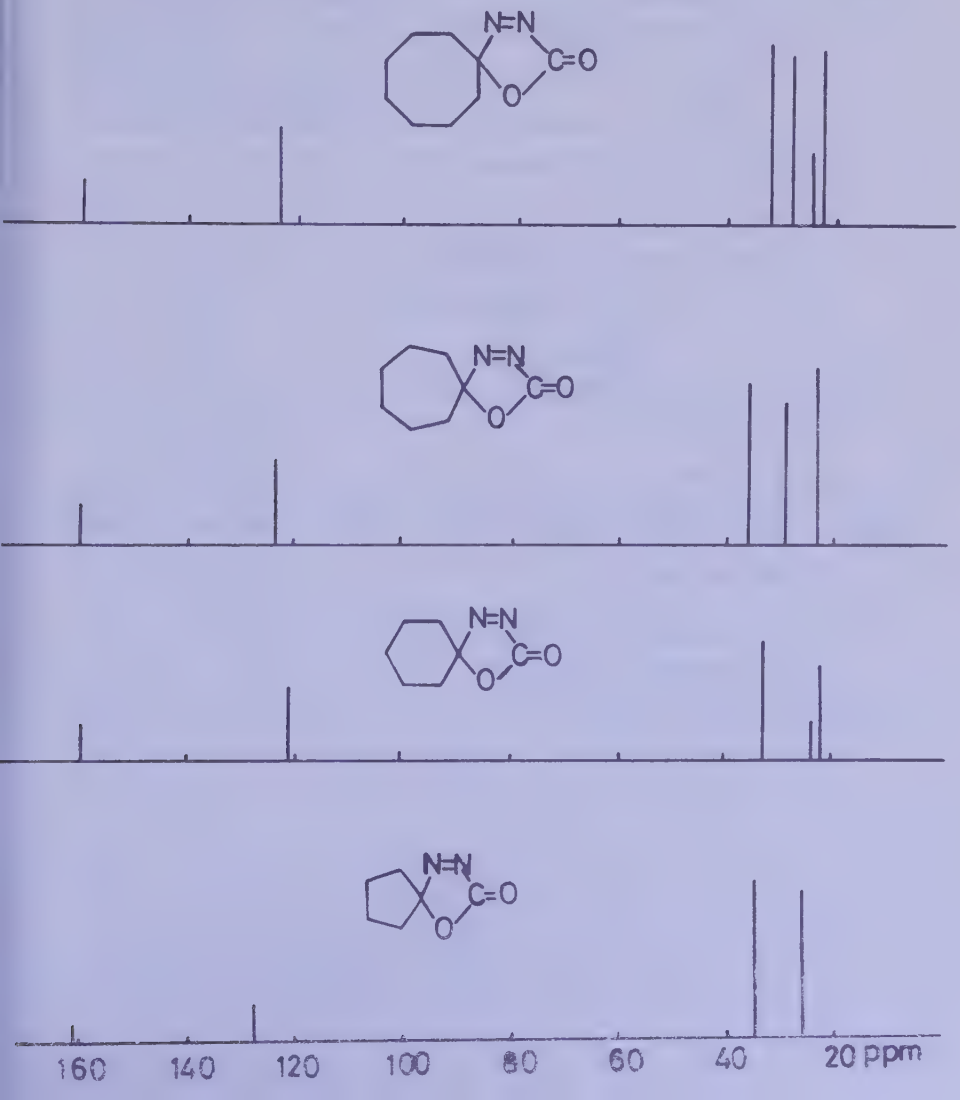
Für den 6-Ring findet man im Bereich der aliphatischen CH_2-Gruppen, bedingt durch die Spiegelsymmetrie der Verbindung, drei Absorptionen bei 33,0/24,2 und 22,3 ppm. Hierbei ist das Signal bei 33,0 ppm dem Nachbarkohlenstoff $C\alpha/C\alpha'$ des quartialen C-Atoms zuzuschreiben. Dem $C\beta/C\beta'$ Kohlenstoffes wird aus Intensitätsgründen die Absorption bei höchstem Feld zugeordnet. Diese Hochfeldverschiebung ist auf die sterische Wechselwirkung des axialen Sauerstoffs oder Stickstoffs zuzuführen, die in den beiden möglichen Konformeren auf Grund der sterischen Kompression den typischen γ-Hochfeldshift bewirken.

Der verbleibende $C\gamma$-Kohlenstoff absorbiert demnach bei 24,2 ppm.

Für den 5-, 7- und 8-Ring können für die Zuordnung der aliphatischen CH_2-Gruppen ähnliche Argumente wie im Falle

des 6-Ringes angeführt werden.

Bei dem Campher- und dem Adamantan-System ist die Zuordnung etwas schwieriger, wegen der vielen Signale. Bei Campher sind sogar die zwei Diastereomeren zu erkennen. Die Absorptionssignale der Kohlenstoffatome sind wenig voneinander verschoben.



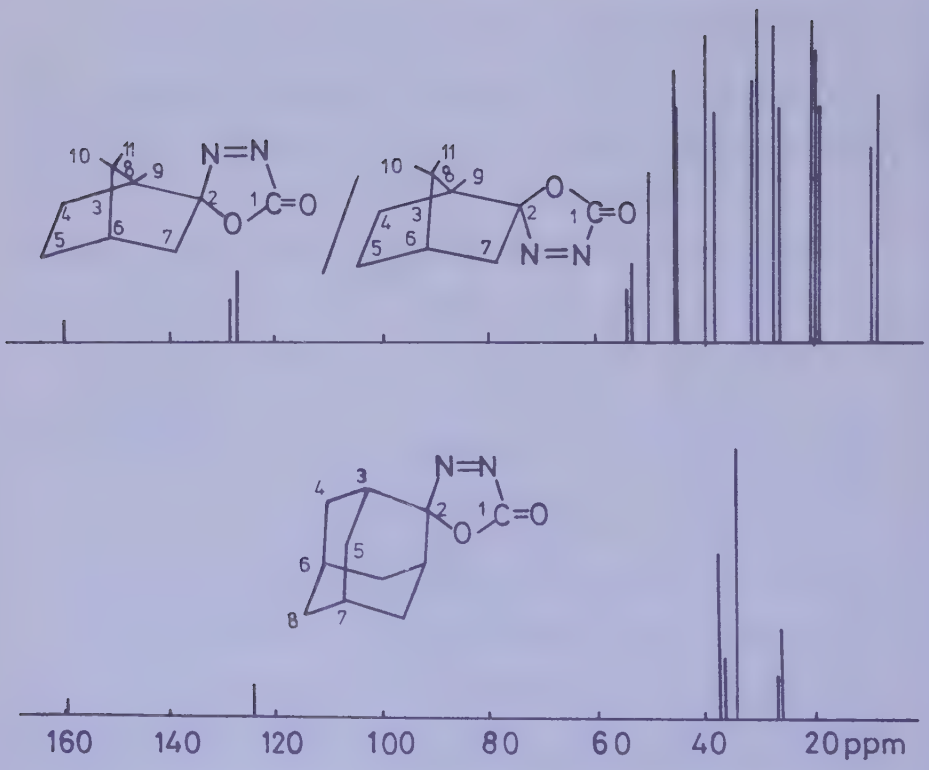


Abb. 2 Absorptionssignale der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole

4. H-NMR-Spektren der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole

Bei den H-NMR-Spektren der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole findet man erwartungsgemäß im aliphatischen Bereich eine breite Absorption mit dem Maximum bei 1,4 ppm für das 2-Oxo-5,5-hexamethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol, 1,36 ppm in 2-Oxo-5,5-heptamethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol und 1,82 ppm in 2-Oxo-5,5-pentamethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol.
Im 7- und 8-Ring wird als Lösingsmittel deuteriertes Benzol C_6D_6 und im 6-Ring deuteriertes Aceton verwendet. Man beobachtet einen Lösungsmittel-Effekt. Im Aceton verschieben sich die Signale zu tieferem Feld.

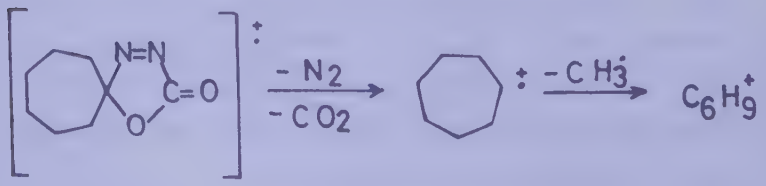
5. Massenspektren der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole

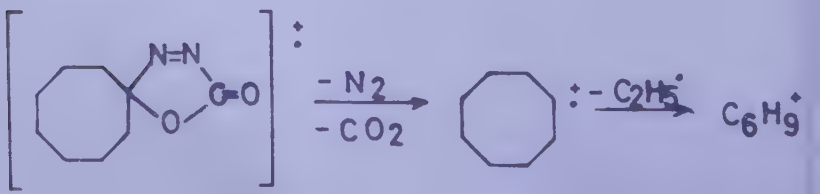
Der elektronenstoßinduzierte Zerfall der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole läßt sich wie folgt charakterisieren. Die Massenspektren zeigen einen sehr schwachen Molekülpeak $M^{\cdot+}$. Neben dem Molekülpeak beobachtet man einen etwas intensiveren $[M + 1]^+$-Peak, der durch Anlagerung eines Wasserstoffs zu erklären ist. Der Peak $[M - 56]^{\cdot+}$ entspricht der Masse der cyclischen Ketone, die durch Stickstoff- und Kohlenoxidabspaltung entstehen.

Der weitere Zerfall entspricht der Fragmentierung der Cycloalkanone[31]. Interessant ist der Peak mit $m/_e$ = 81, der beim Zerfall der cyclischen Ketone nicht auftritt. Man kann annehmen, daß aus den ionisierten 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazolen Stickstoff und Kohlendioxid abgespalten werden.

Dabei entsteht aus dem 2-Oxo-5,5-pentamethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol das Carben, das noch einen Wasserstoff verliert und dabei in das Bruchstück $C_6H_9^+$ mit gerader Elektronenzahl übergeht.

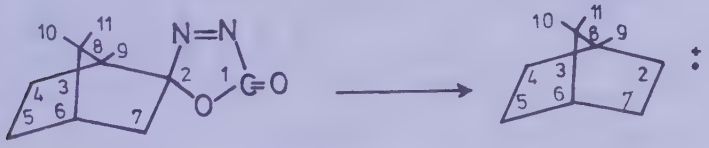
Analog wird dieser Zerfallsweg beim 2-Oxo-5,5-hexamethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol und beim 2-Oxo-5,5-heptamethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol gefunden. Zum $m/_e$-Wert 81 führt dabei die CH_3- bzw. C_2H_5-Abspaltung.





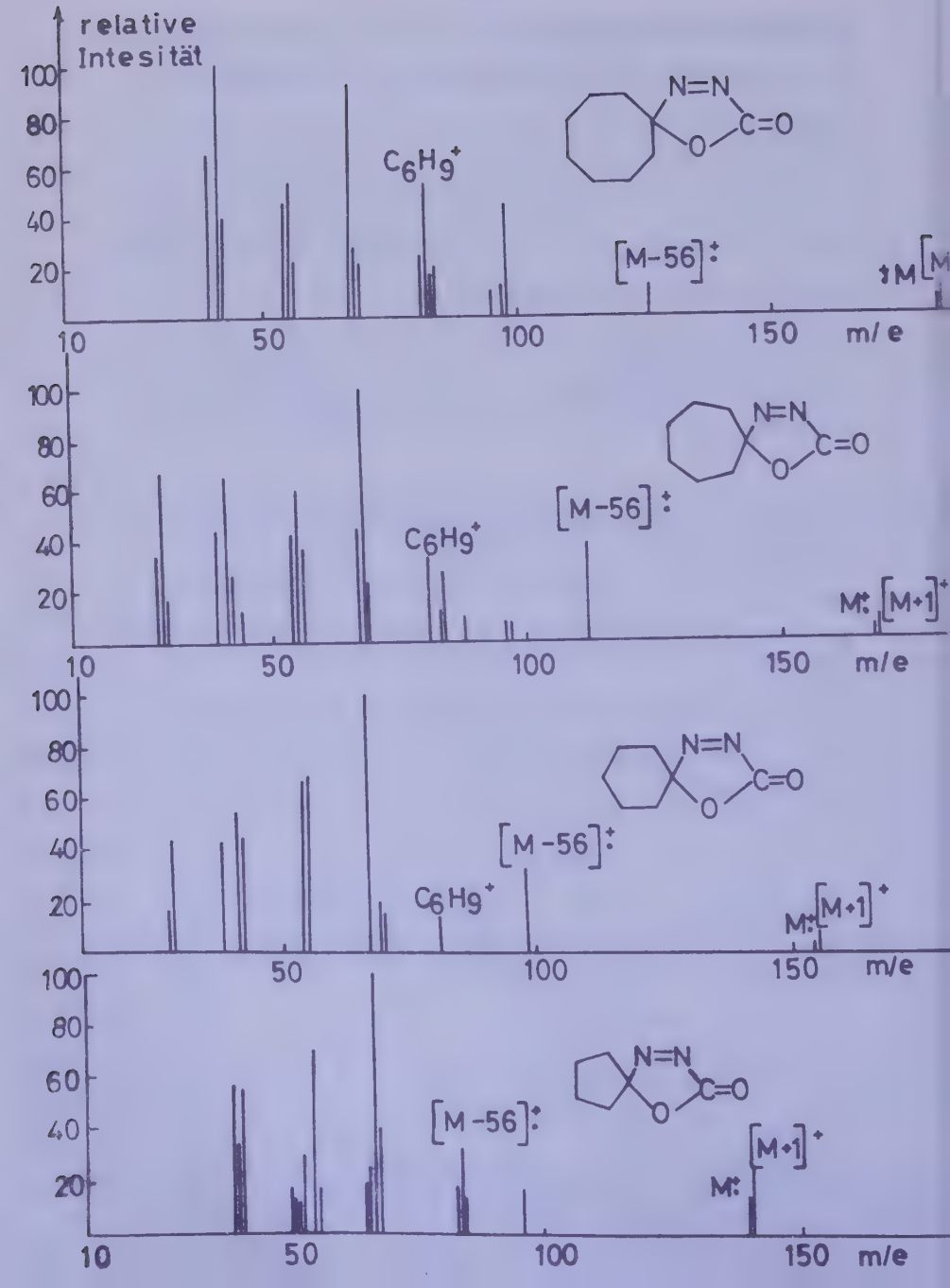
Im Campher-System werden auch CO und N_2 abgespalten. Der weitere Zerfall entspricht der Fragmentierung des Ketons[32].

Interessant sind die Peaks mit $m/_e$ = 121 und $m/_e$ = 136, die beim Zerfall des cyclischen Ketons nicht auftreten. Man kann annehmen, daß aus dem Campher-System Stickstoff und Kohlendioxid abgespaltet wird.



Der Peak mit $m/_e$ = 121 entsteht daraus durch Abspaltung einer Methylgruppe.

Beim Adamantanon-System wird CO und N_2 abgespalten. Der weitere Zerfall entspricht der Fragmentierung des Adamantanons.


relative
Intesität
100
80
60
40
20
10
50
100
150
m/e
N=N
C=O
O
C6H9+
[M-56]+
M+
[M+1]+

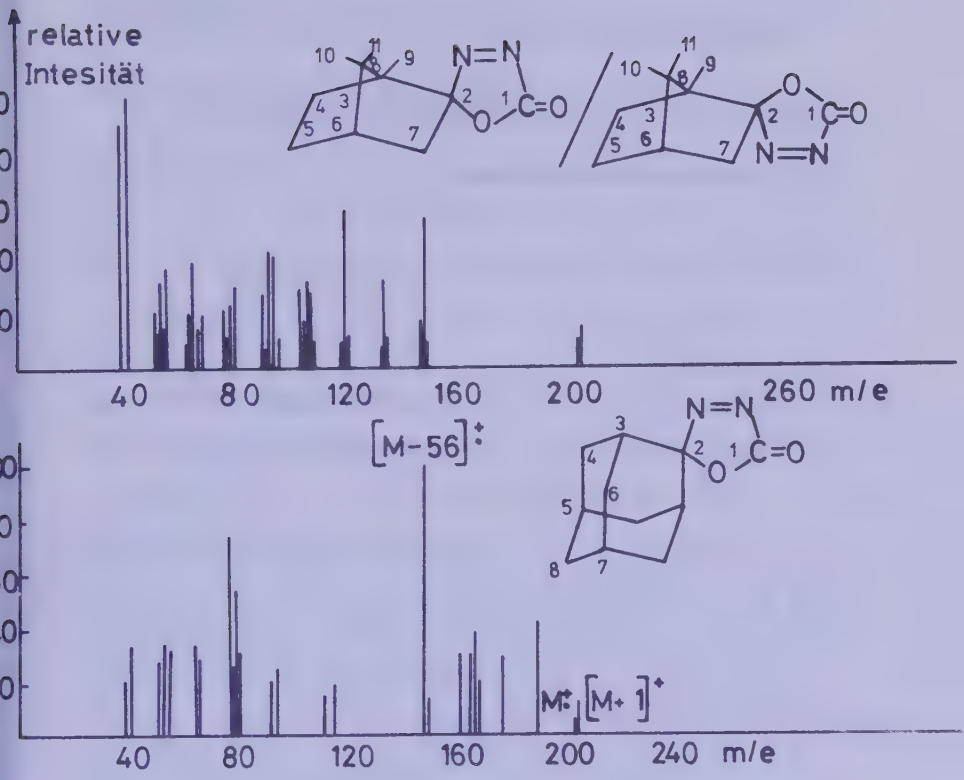
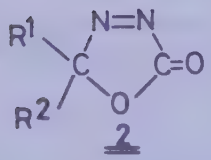


Abb. 3: 70 eV-Massenspektren der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole

III. Thermolyse von 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazolen

1. Experimente von J. Warkentin und Mitarbeitern

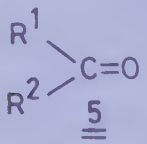
J. Warkentin und Mitarbeiter[25] haben folgende 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole 2 hergestellt:



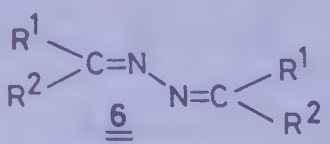
2

e $R^1=R^2=CH_3$
h $R^1=CH_3, R^2=C_2H_5$
i $R^1=C_6H_5, R^2=CH_3$
j $R^1=R^2=C_6H_5$

Diese Verbindungen sind bemerkenswert reaktiv. 2e zersetzt sich zu Acetonazin mit einer Halbwertszeit von 3 Wochen bei 3°C. 2e und 2h reagieren mit Wasser bei Raumtemperatur und geben Ketone 5e,h und Azine 6e,h:



5



6

Die Thermolyse von 2e und 2h in CCl_4 oder Methanol liefert bei 84°C Ketone 5e,h und Azine 6e,h.

Phenylsubstituierte 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole sind sehr viel weniger stabil als 2e und 2h. Sie können nicht in reiner Form isoliert werden. Lösungen in CCl_4 oder Äther werden bei Zimmertemperatur rot und absorbieren im IR bei 2025 cm^{-1}. Die phenylsubstituierten Oxadiazole zersetzen sich also zu den Diazoverbindungen 7.

Kinetische Untersuchungen zeigen, daß die Zersetzung von 2j eine Reaktion 1. Ordnung ist, mit einer Halbwertszeit von 30sec und eine Geschwindigkeitskonstante von $2 \cdot 10^{-2}$ sec^{-1} bei 84°C [25].

Die Hauptprodukte sind Diphenyldiazomethan und Benzophenon (1635 cm^{-1}).

Bei frischhergestellten Lösungen von 2j ist Benzophenonazin (C=N bei 1730 cm^{-1}) immer in kleinen Mengen anwesend.

Bei 25minutigen Erhitzen von 2i auf 85°C erhält man Acetophenonazin 6i und Acetophenon 5i im Verhältnis 2:1. Eine Lösung von 2i in CCl_4 oder Äther gibt mehr Diazoverbindung und Azin als Keton.

Wenn also Phenyl- statt Methylsubstituenten am C_5 vorhanden sind, so erhöht sich der Anteil der Zersetzung zu CO_2 und Diazoverbindung.

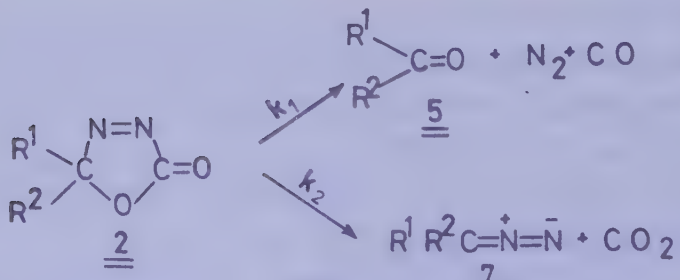
Um den Ablauf der Zersetzung von 2e und 2h festzustellen, wird die Thermolyse kinetisch untersucht.

Mit Hilfe der H-NMR-Spektroskopie wird die Abnahme von 2e und das Verhältnis Azin/Keton gleichzeitig verfolgt.

Die Ergebnisse sind der Tabelle 4 und der Abbildung 4 zu entnehmen.

Tabelle 4: Kinetik der Thermolyse von 2-Oxo-5,5-dimethyl-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol bei 84°C[25]

Anfangskonzentration	$k_1 \cdot 10^4$ (s^{-1})	$k_2 \cdot 10^4$ (s^{-1})	Produktverhältnis Keton/Azin
0,51	1,1	0,27	8:1
0,79	0,90	0,21	8:6
1,03	0,85	0,24	7:1
1,58	0,80	0,21	7:6
2,03	0,84	0,22	7:6
2,30	0,82	0,19	8:6
1,84	0,88	4,0	0:52



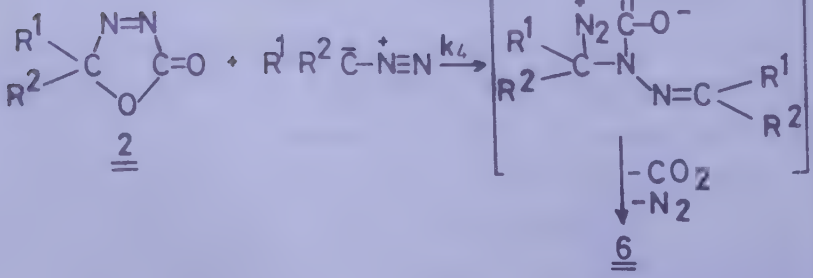
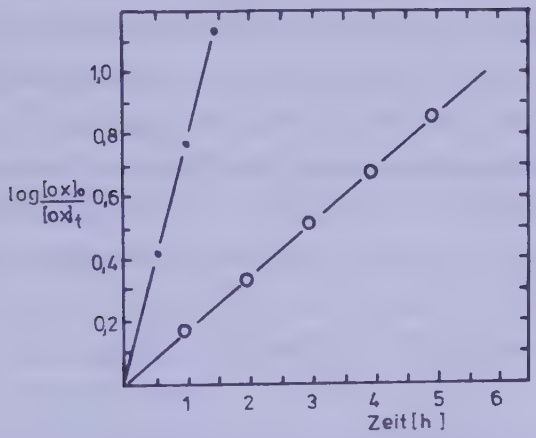


Abb. 4: Zersetzung von 2e in CCl_4 (Kreise) und in CH_3OH (Punkte) bei 84°C



Die Daten zeigen, daß die Zersetzung von 2e in CCl_4 oder Methanol eine Reaktion 1. Ordnung ist. Dieses Verhalten, zusammen mit einem konzentrationsabhängigen Produktverhältnis, deutet auf einen monomolekularen ersten Schritt hin.

Vermutlich wird das Acetonazin 6e aus einem bimolekularen Prozess, aus zwei Molukülen Dimethyldiazomethan 7e, gebildet.

Letzteres konnte wegen seiner Instabilität nicht in einer für ein H-NMR-Spektrum notwendigen Menge angereichert werden[33].

Applequist und Babad[34] haben die Zersetzung von Dimethyldiazomethan 7e und Diphenyldiazomethan 7j in Zinkjodid und Silberjodid durchgeführt und haben keine Carbene gefunden.

Azine waren die Hauptprodukte. Nebenprodukte waren Tetramethyläthylen und Tetraphenyläthylen.
Die Zersetzung von 2e in Styrol gibt neben Aceton 5e und Azin 6e <5% Phenyl-2,2-dimethylcyclopropan. Es ist aber möglich, daß ein Teil von dem Phenyl-2,2-dimethylcyclopropan aus der Zersetzung einer Pyrazolinzwischenstufe entsteht.
Die Zersetzung von 2i und 2j ist ein monomolekularer Prozess, da nur die Diazoverbindung 7i,j entsteht.

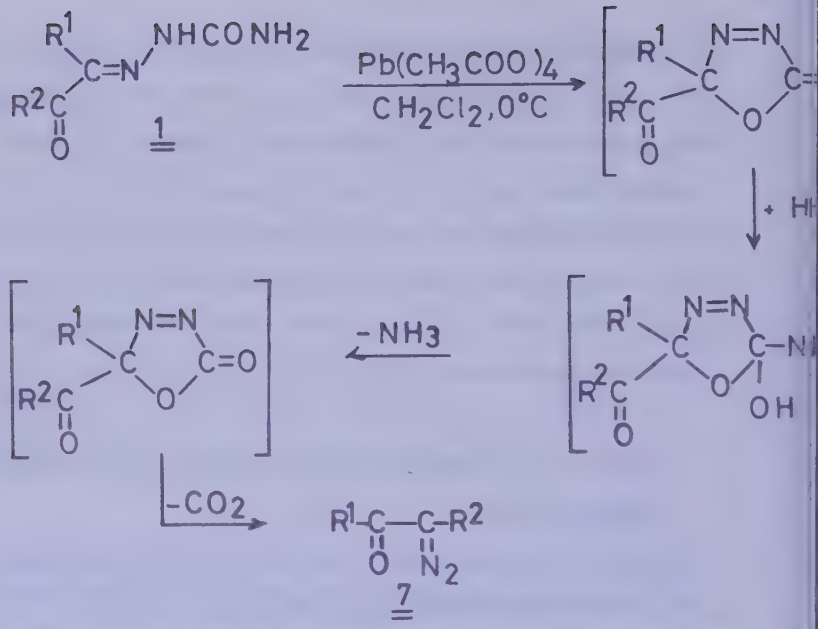
2. Eigener Thermolyseversuch von 2-Oxo-5,5-dimethyl-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol in Triäthylamin

Die Thermolyse wird in Triäthylamin bei 110°C durchgeführt. Bei der Zugabe von Triäthylamin in 2-Oxo-5,5-dimethyl-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol 2e tritt eine gelbe Farbe auf, die beim Erhitzen der Lösung auf 80°C verschwindet. Nach H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen ist die gelbe Farbe auf einen Charge-Transfer-Komplex zurückzuführen, der weitgehend dissoziiert vorliegt.
Wenn die Thermolyse beendet ist, wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand gaschromatographisch wie auch spektroskopisch untersucht.

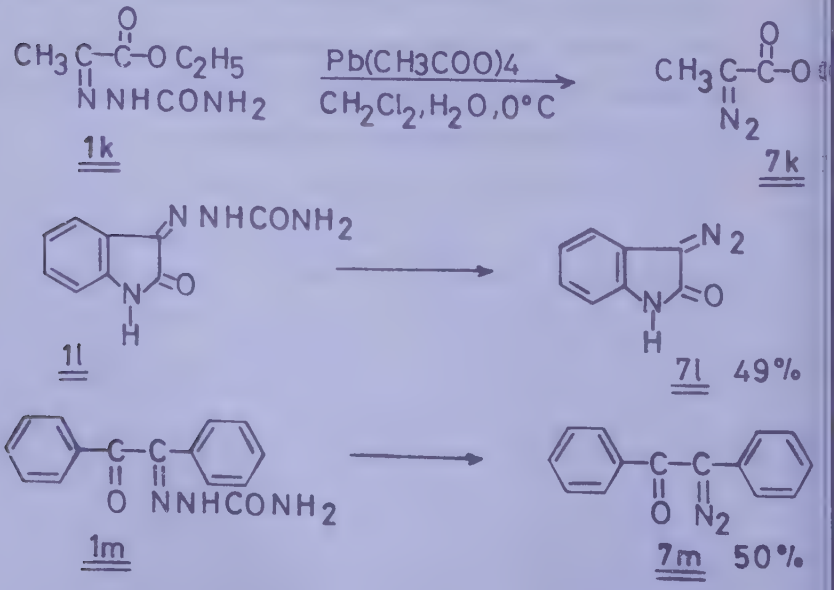
Als Hauptprodukt entsteht das symmetrische Azin 6e, das durch einen Vergleich mit authentischer Probe gaschromatographisch und H-NMR-spektroskopisch identifiziert werden kann.
Um festzustellen, ob Aceton 5e bei der Thermolyse entsteht, wird ein Teil der Probe ohne Einengen des Lösungsmittels gaschromatographisch untersucht. Man beobachtet die Bildung von wenig Aceton 5e.

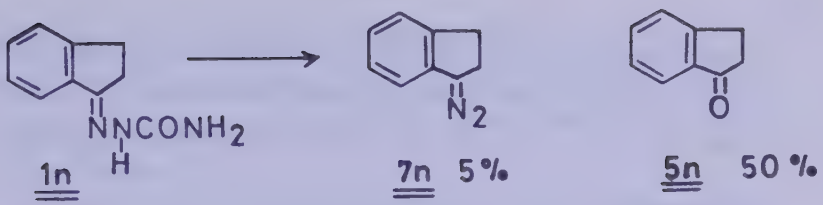
3. Präparative Auswertung zur Darstellung von Diazoverbindungen

Das Syntheseverfahren für die Darstellung der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole 2 wird auf die α-Dicarbonylverbindungen ausgedehnt.
Die erprobten Arbeitsbedingungen liefern in bestimmten Fällen keine Heterocyclen, sondern in präparativ wertvollen Ausbeuten Diazoverbindungen. Man kann sich für ihre Bildung folgenden Mechanismus vorstellen:



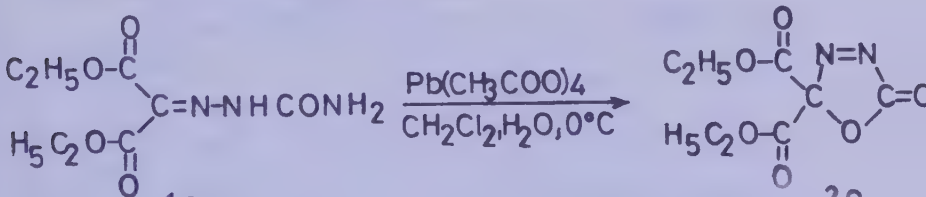
Das folgende Schema gibt die untersuchten Verbindungen und die Ausbeuten der erhaltenen Diazoverbindungen an:





1n 7n 5 % 5n 50 %

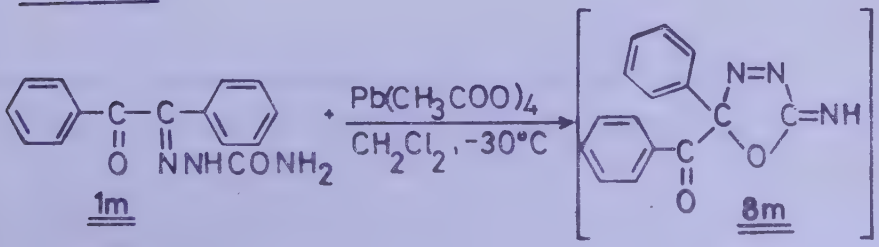
Die IR-Spektren der erhaltenen Diazocarbonylverbindungen 7 zeigen die charakteristische Diazobande bei 2080 cm^{-1}. Sie sind mit Aufnahmen authentischer Präparate identisch. Wenn man das Syntheseverfahren auf Systemen mit zwei Alkoxy-Carbonylgruppen anwendet wie z.B. bei Mesoxalsäure-diäthyl-ester-semicarbazon so beobachtet man die Bildung des 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazols 2o in etwa 3%iger Ausbeute.



1o 2o

Die Verbindung 2o zeigt im IR-Spektrum die für diese Verbindungen charakteristische Carbonylbande bei 1820 cm^{-1} und die N=N-Absorption bei 1575 cm^{-1}. Um den Reaktionsablauf bei den Systemen 1k-m zu erklären, wird der Versuch bei Benzilsemicarbazon 1m in einer Zwei-Schritt-Reaktion bei -30°C IR-spektroskopisch verfolgt.

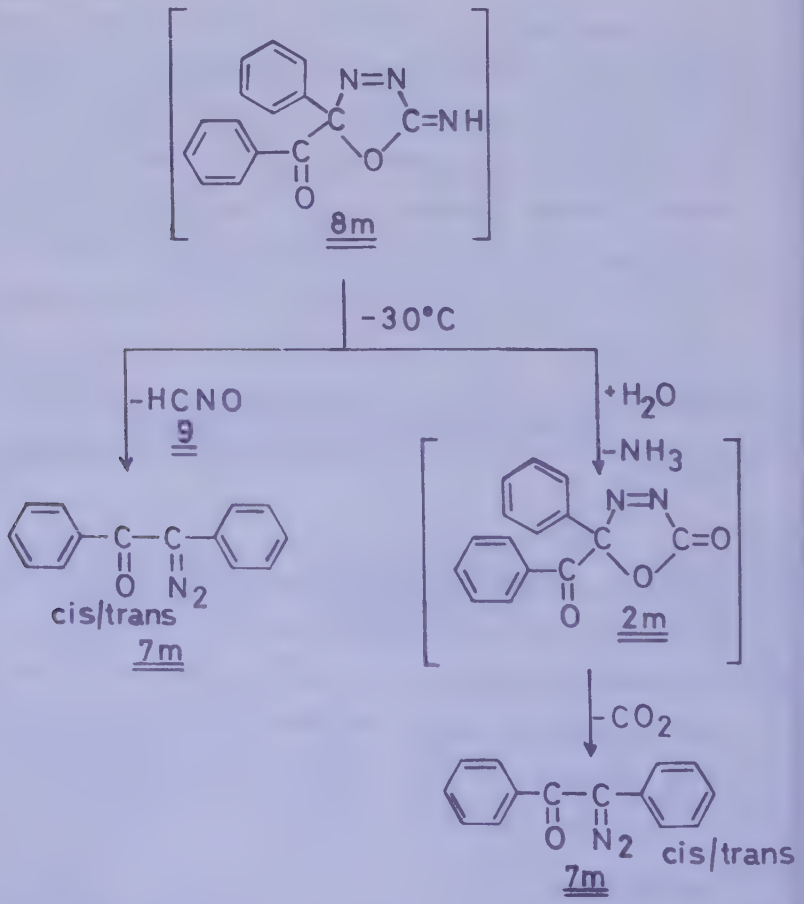
1. Schritt:



1m 8m

Man beobachtet im IR-Spektrum die für die 2-Imino-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole 8m charakteristische C=N-Bande bei 1725 cm^{-1}. Die Carbonylgruppe absorbiert bei 1620 cm^{-1}

2. Schritt:

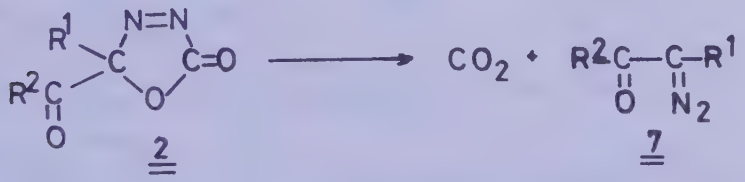


Ein Teil der Verbindung 8m zersetzt sich zur Isocyansäure 9 und Azibenzil 7m. Man beobachtet im Tieftemperatur-IR-Spekt

zwei Diazobanden bei 2100 und 2180 cm^{-1}, die vermutlich auf das cis- und trans-Azibenzil zurückzuführen sind. Bei 2278 cm^{-1} erscheint eine für die Isocyansäure charakteristische Bande[35].

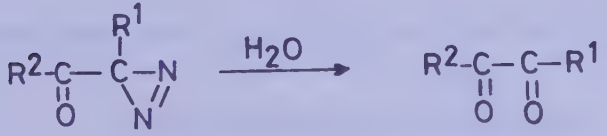
Der andere Teil der Verbindung 8m reagiert mit H_2O und bildet das 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol 2m, das durch die Carbonylabsorption bei 1840 cm^{-1} und die N=N-Absorption bei 1575 cm^{-1} charakterisiert ist.

Die Herabsetzung der thermodynamischen Stabilität der 1,3,4-Oxadiazole kann ein anchimerer Effekt der Carbonylfunktion sein.



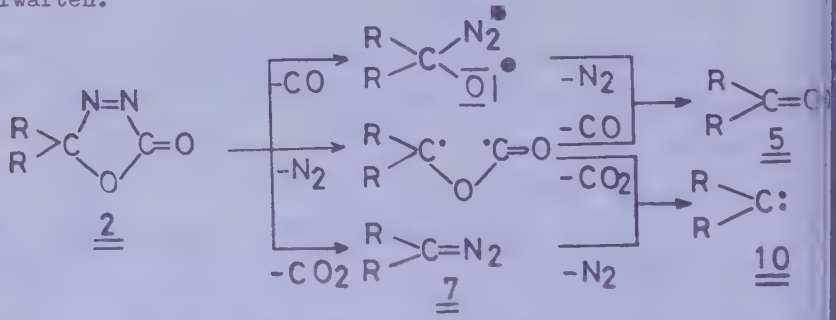
2 7

Eine direkte Parallele dazu bietet das Verhalten der 3-Acyldiazirine im Vergleich zu den 3,3-Dialkyldiazirinen[36,37].



IV. Präparative Photolysen

Bei der Belichtung der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole 2 wird eine Photofragmentierung beobachtet.
An gasförmigen Produkten mit hoher Bildungstendenz kann man außer Stickstoff noch Kohlendioxid und Kohlenmonoxid erwarten.



Die Einstrahlung erfolgt dabei in das langwelligste Maximum bei ca 365 nm ($\log\varepsilon$ = 2,4...2,5) (siehe Abb. 1, Seite 19). Durch Verwendung eines Pyrex-Filters wird die kurzwellige Emission ($\lambda \geq 290$ nm) der Quecksilbermitteldrucklampe (Typ: Hanovia 450 Watt) abgeschnitten. Das Ergebnis der Belichtung hängt wesentlich vom verwendeten Solvens ab.

1. Belichtung in inerten Solventien

a) Benzol

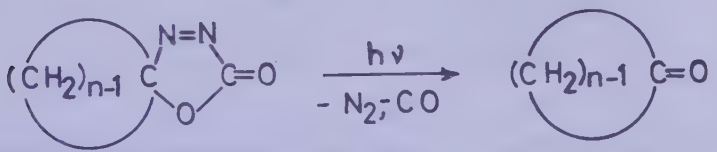
b) Acetonitril

c) Aceton

d) Formamid

Bei der Belichtung in Benzol, Acetonitril und Aceton entsteht in 97-99%iger Ausbeute das jeweilige Keton 5, das chromatographisch oder durch Destillation isoliert werden kann.

Bei der Reaktion wird Stickstoff und Kohlenmonoxid abgespalten. Man hat einen quantitativen Umsatz nach folgender Bruttogleichung:



n= 5,6,7,8 2 5

Die Photolyseprodukte sind auch gaschromatographisch untersucht worden.

Man erhält beim 2-Oxo-5,5-hexamethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol 2c und beim 2-Oxo-5,5-heptamethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol 2d neben dem Keton noch ganz wenig Azin.

Folgende Tabelle gibt die Ausbeuten an Belichtungsprodukten an:

Ausgangsverb.	Produkt [% d. Th.]			
2a	5a	99%	6a	---
2b	5b	99%	6b	---
2c	5c	99%	6c	1%
2d	5d	97%	6d	3%

Tabelle 5: Ausbeuten der Belichtungsprodukte in Benzol

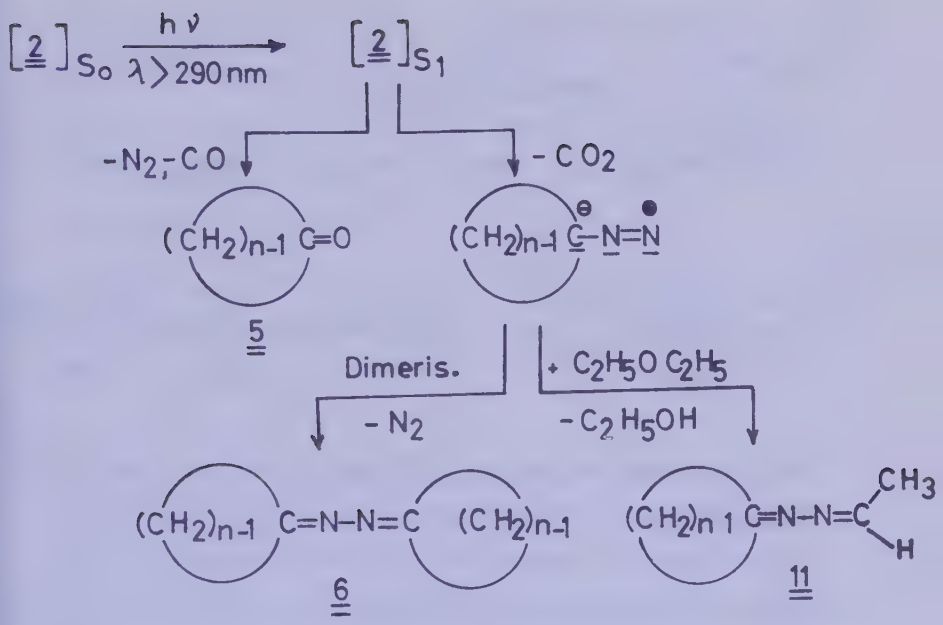
Wegen des hohen Siedepunkts des Formamids wird das mit

diesem Solvens erhaltene Reaktionsgemisch nach der Belichtung mit Wasser versetzt und mit Äther mehrmals extrahi. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand gaschromatographisch untersucht. Man erhält neben dem Keton 5a noch das Azin 6a in 27% Ausbeute.

2. Belichtung in Äthern

a) Diäthyläther
b) Diisopropyläther
c) Dioxan

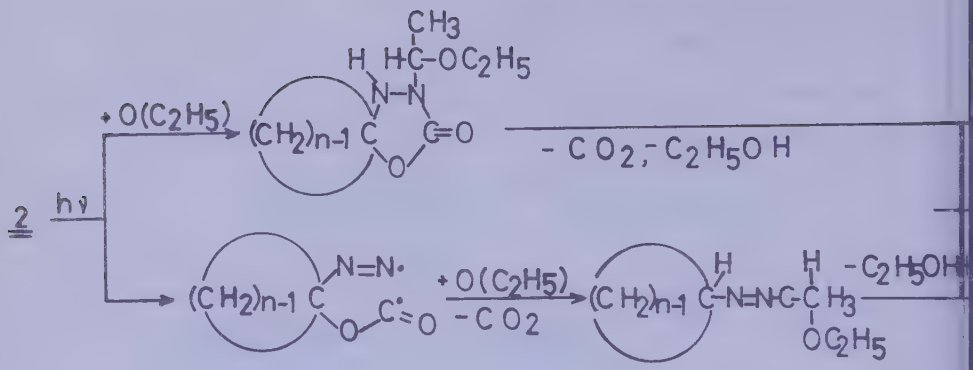
Die Photolyse in Äthern zeigt ein wesentlich komplexeres Verhalten.
Nach der Belichtung und Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand über Kieselgel mit Benzol/Diäthyläther 10:1 chromatographiert. Aus den ersten Fraktionen kann man wiederum die Ketone isolieren. Dann erhöht man die Polarität auf Benzol/Diäthyläther 3:1. Dabei läßt sich ein Gemisch aus zwei Produkten isolieren, dessen weitere Auftrennung Schwieirigkeiten bereitet.
Die IR-, Massen-, ^{13}C- und H-NMR-Spektren weisen darauf hin, daß die symmetrischen Azine 6 entstehen und unter Beteiligung des Diäthyläthers auch die syn-anti-Isomeren unsymmetrischen Azine 11 entstehen.
Man könnte folgenden Mechanismus formulieren:



Zusätzlich zur Denitrogenierung und Decarbonylierung könnte hier noch eine Decarboxylierung zur Diazoverbindung auftreten.

Die Beteiligung von Äthern als Reaktionspartner ist dann jedoch überraschend, zumal man ein solches Verhalten bei der Belichtung von Diazoalkanen nicht kennt.

Aus dem spektroskopischen Befund, daß weder freie Diazoverbindungen noch deren Photolyseprodukte auftreten, ist zu schließen, daß sich die Ätheraddition vor oder während der Decarboxylierung vollzieht.



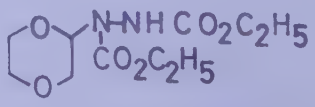
Die H-NMR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsablaufs zeigt, daß sich keine Zwischenstufe erkennen läßt.

Für dieses Experiment wird das 2-Oxo-5,5-dimethyl-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol 2e verwendet, das wegen seiner scharfen Singulettabsorption besonders geeignet ist.

Neben Aceton und Äthanol ist lediglich das Auftreten der Azine 6 und 11 zu beobachten. Man kann diesen Reaktionsablauf mit der Belichtung von Azodicarbonsäureestern in aliphatischen Äthern vergleichen[38]. Man beobachtet eine Addition unter Bildung von Hydrazo-dicarbonsäureester-Derivaten, wobei der Äther stets an einer α-Stellung zum Sauerstoff angegriffen wird.

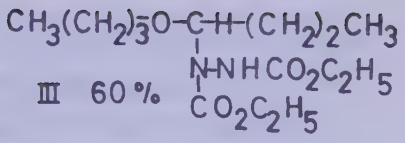
Bei der Belichtung von Azodicarbonsäureestern in verschiedenen Äthern erhält man folgende Verbindungen:

in Dioxan:



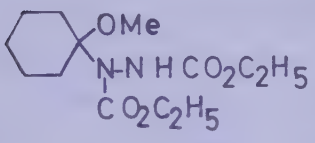
II 50%

in Di-n-butyläther



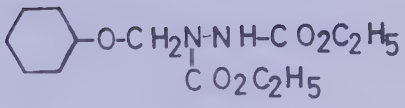
III 60 %

in Cyclohexylmethyläther:



IV 20 %

und

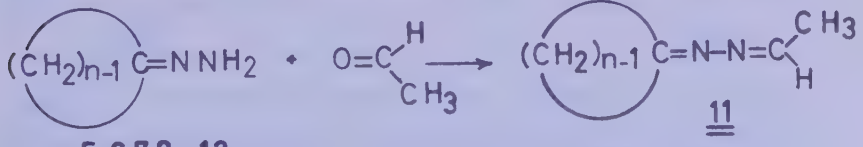


V 16 %

Wahrscheinlich ist aus sterischen Gründen eine solche Verbindung bei den 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazolen 2 nicht isolierbar.

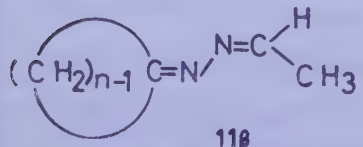
Bei dem Versuch das Azin 11 durch eine Vakuumsdestillation oder Chromatographie zu reinigen, stellt man fest, daß es sich thermisch leicht in das symmetrische Azin 6 umwandelt.

Dieselbe Beobachtung wird bei der Vergleichssynthese von 11 aus dem Cycloalkanonhydrazon 12 und Acetaldehyd gemacht.

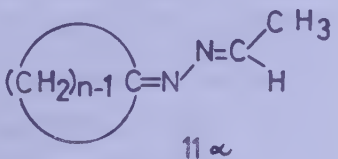


n = 5, 6, 7, 8 12

Bei den unsymmetrischen Azinen 11 ist die syn-anti-Isomerie zu beachten.

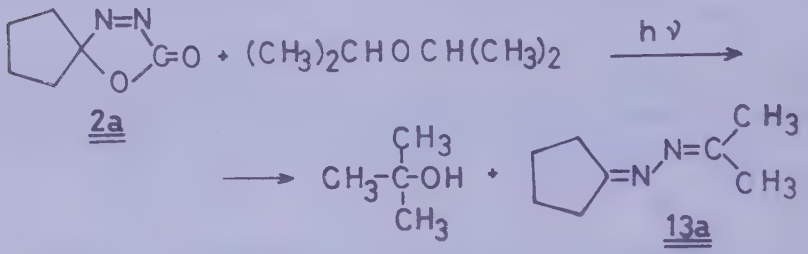


n = 5,6,7,8 11β



11α

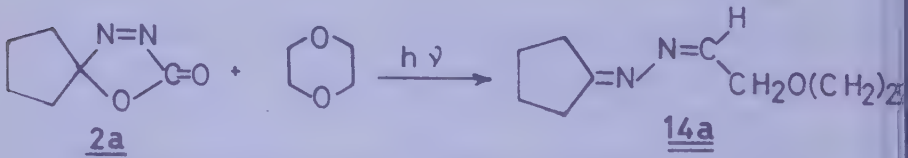
Die Verbindungen 5 und 6 werden durch einen Vergleich mit authentischen Präparaten identifiziert.
Bei der Belichtung in Diisopropyläther sollte eine besonders glatte Reaktion und keine Stereoisomerie auftreten.



2a

13a

Bei dem Azin 13a ist wiederum zu beobachten, daß es sich thermisch leicht in das symmetrische Azin 6a umwandelt. Die Belichtung wird noch in Dioxan durchgeführt. Man beobachtet die Bildung des unsymmetrischen Azins 14a, das aber thermisch sehr leicht in das symmetrische Azin 6a übergeht.



2a

14a

Eine genaue Produktanalyse der Photolyse läßt sich gaschromatographisch mit einer 2m, 10% XE 60 Metallsäule bei 230° gewinnen.
Für dieses Experiment wurden die 2-Oxo-5,5-Polymethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole 2 verwendet.
Als erstes Produkt tritt das Keton 5a-d auf, als zweites Produkt die unsymmetrischen Azine 11a-d, 13a und 14a, die sich in einer thermischen Reaktion in die symmetrischen

Azine 6a-d umwandeln und als drittes Produkt die symmetrischen Azine 6a-d.

Tabelle 6 zeigt die Ausbeuten der erhaltenen Produkte:

Ausgangsverb.		Produkte % d. Th. in Diäthyläther	
2a	5a 23	11a 55	6a 22
2b	5b 16	11b 36	6b 48
2c	5c 43	11c 28	6c 29
2d	5d 50	11d 42	6d 8
		in Diisopropyläther	
2a	5a 25	13a 59	6a 16
		in Dioxan	
2a	5a 38	14a 11	6a 51

IR-Spektren der Cycloalkanonazine 6a-d

IR-Spektren der erhaltenen Azine zeigen die CH-Valenzschwingungen der CH_2-Gruppen bei 2900 cm^{-1} und 2850 cm^{-1}. Die erste intensive Bande ist die asymmetrische, die zweite die symmetrische Schwingung. Zwischen 1640 und 1620 cm^{-1} erscheint die intensive C=N-Valenzschwingung. Die CH_2-Deformationsschwingungen der Methylengruppen zeigen zwischen 1410 und 1460 cm^{-1} in Cyclohexanonazin 6b eine starke und eine schwache Bande und bei Cycloheptanonazin 6c und Cyclooktanonazin 6d zwei starke und eine unmittelbar benachbarte schwache Bande.

Abb. 5: IR-Spektrum von Cyclopentanonazin

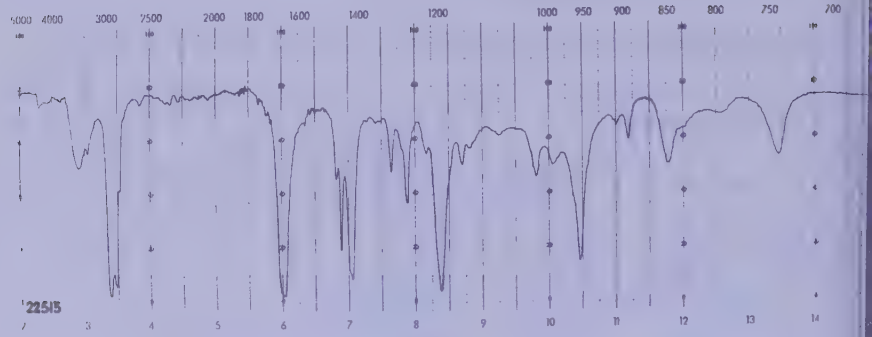


Tabelle 7: IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Cycloalkanonazine 6a-d (aufgenommen in direkter Phase)

Verbindung		CH-Valenz-schwingung	CH_2-Deformations-schwingung	C=N
6	a	2920/2850	1445	1640
	b	2920/2850	1445/1435	1640
	c	2900/2850	1450/1440/1410	1620
	d	2900/2850	1460/1445/1420	1620

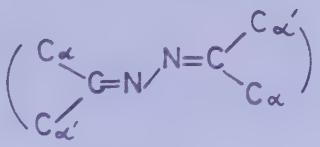
^{13}C-Spektren der Cycloalkanonazine 6a-d

In den ^{13}C-Spektren der Azine von Cyclopentanon, Cyclohexanon, Cycloheptanon und Cyclooktanon findet man die Absorptionen des ungesättigten Imino-Kohlenstoffs bei 165,2 - 173,3 ppm. In der folgenden Tabelle 8 sind die Absorptionen der Cycloalkanonazine 6a-d zusammengefaßt.

Cyclopentanon-azin	Cyclohexanon-azin	Cycloheptanon-azin	Cyclooktanon-azin
24,5	26,0	25,1	24,8
24,4	26,4	27,6	25,4
28,7	27,6	30,3	26,3
32,8	27,9	30,5	27,4
173,3	35,8	31,5	30,0
	165,2	37,1	35,9
		165,9	168,0

Tabelle 8: 15,08 MHz ^{13}C-Spektren (gemessen in $CDCl_3$) (δ -Werte mit TMS als int. Standard).

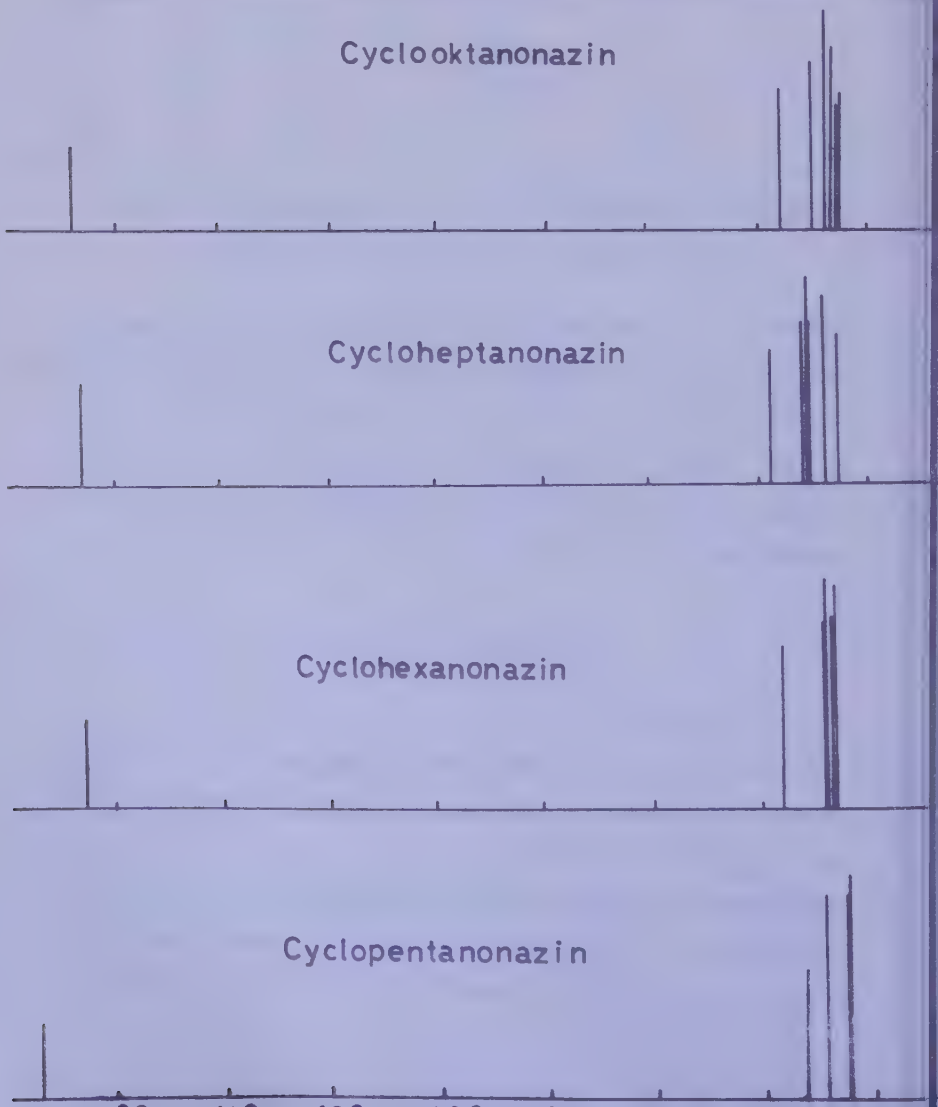
Auf Grund der Struktur der Azine ist theoretisch eine der Ringgröße entsprechende Zahl von C-Absorptionen zu erwarten. Das wird im 5-, 6- und 7-Ring bestätigt. Im Falle des 8-Rings werden 6-Absorptionen gefunden, wobei jedoch aus Intensitätsgründen die Überlagerung zweier Signale anzunehmen ist.



Die Zuordnung für die CH_2-Gruppen kann wegen der geringen Verschiebungsunterschiede nur für die α-Kohlenstoffe eindeutig getroffen werden.
Hier ist in Analogie zu den Cycloalkanonoximen[39] dem transständigen α-CH_2-Kohlenstoff das Tieffeldsignal zuzuordnen, während dem cis-α'- Kohlenstoff aus sterischen Gründen

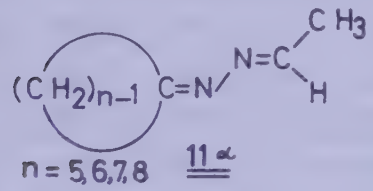
vermutlich das nächst höher liegende Signal zugehört. Die unterschiedliche Absorption der -und ''-Allyl-Kohlenstoffe in den verschiedenen Cycloalkanonazinen sind der Tabelle 8 zu entnehmen.

Abb. 6: ^{13}C-NMR-Absorptionssignale der Cycloalkanonazine 6a-

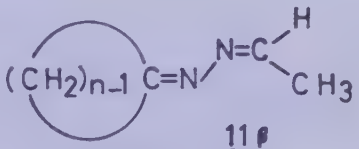


H-NMR-Spektren der Cycloalkyliden-äthyliden-hydrazine 11a-d

Wie schon erwähnt wurde, ist bei den unsymmetrischen Azinen 11 die syn-anti-Isomerie zu beachten.



n = 5,6,7,8 11α



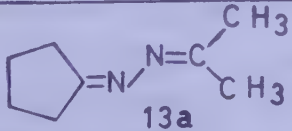
11β

In Analogie zu den Hydrazonen[40] nimmt man an, daß die syn-ständigen Protonen bei tieferem Feld liegen, als die anti-ständigen. Für die Methyl-Gruppen gilt genau das Umgekehrte. Aus den H-NMR-Spektren folgt, daß im Gemisch stets zu ~80% die sterisch günstigere Konfiguration 11a dominiert.

Tabelle 9: Absorptionen der Cycloalkyliden-äthyliden-hydrazine 11 (gemessen in $CDCl_3$, δ-Werte mit TMS als internen Standard)

Verbindung	syn-H (Quart)	anti-H (Quart)	syn-CH_3 (Dublett)	anti-CH_3 (Dublett)
11a	7,7	7,1	1,85	1,95
11b	7,6	7,05	1,7	1,9
11c	7,6	7,1	1,8	2,0
11d	7,65	7,15	1,85	2,0

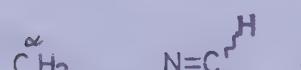
Bei der Verbindung 13a ist keine Isomerie möglich.



13a

Im H-NMR-Spektrum absorbiert die syn-ständige Methylgruppe bei 1,9 ppm und die anti-ständige Methylgruppe bei 2,0 ppm.

Die Verbindung 11e zeigt folgende Absorptionen:



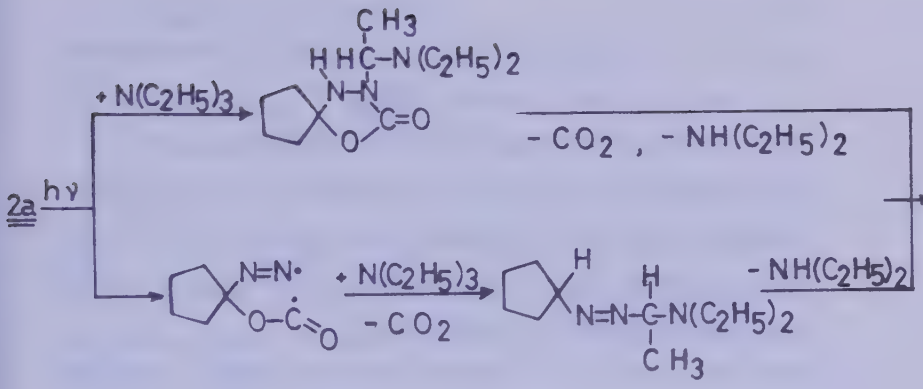
11e

syn-H	7,70 (q,1H)	anti-H	7,20 (q,1H)
α-CH_3	1,85 (s,3H)	α-CH_3	1,85 (s,3H)
β-CH_3	2,00 (s,3H)	β-CH_3	2,00 (s,3H)
γ-CH_3	1,95 (d,3H)	γ-CH_3	1,90 (d,3H)

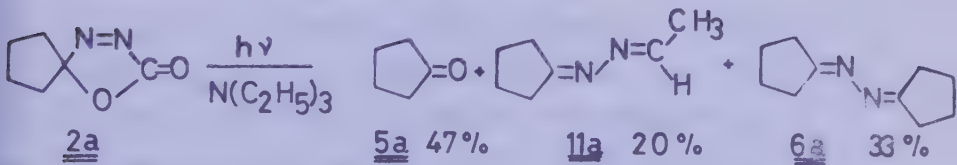
3. Belichtung in Aminen

Bei der Zugabe von Triäthylamin zu 2-Oxo-5,5-tetramethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol 2a tritt eine gelbe Farbe auf, die während der Belichtung verschwindet. Die H-NMR-spektroskopischen Verfolgung des Reaktionsablaufs zeigt, daß keine Zwischenstufe zu erkennen ist. Bei der Untersuchung des 2-Oxo-5,5-dimethyl-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazols 2e findet man im H-NMR-Spektrum das Absorptionssignal des Substrats 2e und seiner Zersetzungsprodukte, nämlich Aceton 5e und Azin 6e. Daraus ist zu schließen, daß die gelbe Farbe auf einen Charge-Transfer-Komplex zurückzuführen ist[41], der weitgehend dissoziiert vorliegt, so daß er NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden kann.

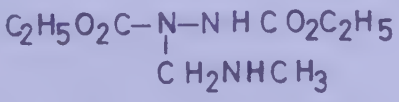
Nach der Belichtung und Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand gaschromatographisch und spektroskopisch untersucht. Interessanterweise läuft die Belichtung genau wie beim Diäthyläther ab.



Das unsymmetrische Azin wandelt sich thermisch in das symmetrische Azin um. Durch Gaschromatographie an einer 10% X E 60 Metallsäule bei 190°C erhält man folgende Ausbeuten:



Nach Beobachtungen von O. Diels und P. Fritzsche[42] vereinigen sich die intensiv gefärbten Azodicarbonsäureester mit Aminen aller Art zu charakteristischen, meist kristallinen, farblosen Additionsprodukten, z.B.



Bei den 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazolen 2 wären solche Verbindungen auch denkbar. Vermutlich sind sie aus sterischen Gründen weder photochemisch noch thermisch isolier-

bar.

Man beobachtet also bei der Belichtung in Triäthylamin eine Reaktion des 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazols mit einer α-C-H-Bindung des Triäthylamins.

Bei Formamid ist eine solche Reaktion nicht festzustellen. Allgemein reagiert Formamid photochemisch sehr leicht, unter Bildung von 1:1-Adukten, mit Olefinen, die eine endständige Doppelbindung haben.

Wenn man Aceton als Sensibilisator dazugibt, läuft die Reaktion mit viel besseren Ausbeuten.

Man kann sich für den Reaktionsablauf folgende Mechanismen vorstellen[43,44]:

$$H{-}CONH_2 \xrightarrow[\text{Aceton}]{h\nu} \cdot CONH_2 \qquad (1)$$

$$RCH{=}CH_2 + \cdot CONH_2 \longrightarrow R\dot{C}HCH_2CONH_2 \qquad (2)$$

$$R\dot{C}HCH_2CONH_2 + H{-}CONH_2 \longrightarrow RCH_2CH_2CONH_2 + \cdot CONH_2 \qquad (3)$$

$$R\dot{C}HCH_2CONH_2 + RCH{=}CH_2 \longrightarrow R\underset{\displaystyle CH_2\dot{C}HR}{\underset{|}{C}}HCH_2CONH_2 \qquad (4)$$

$$R\underset{\displaystyle CH_2\dot{C}HR}{\underset{|}{C}}HCH_2CONH_2 + H{-}CONH_2 \longrightarrow R\underset{\displaystyle CH_2CH_2R}{\underset{|}{C}}HCH_2CONH_2 + \cdot CO \qquad (5)$$

4. Belichtung in Olefinen

a) Cyclohexen

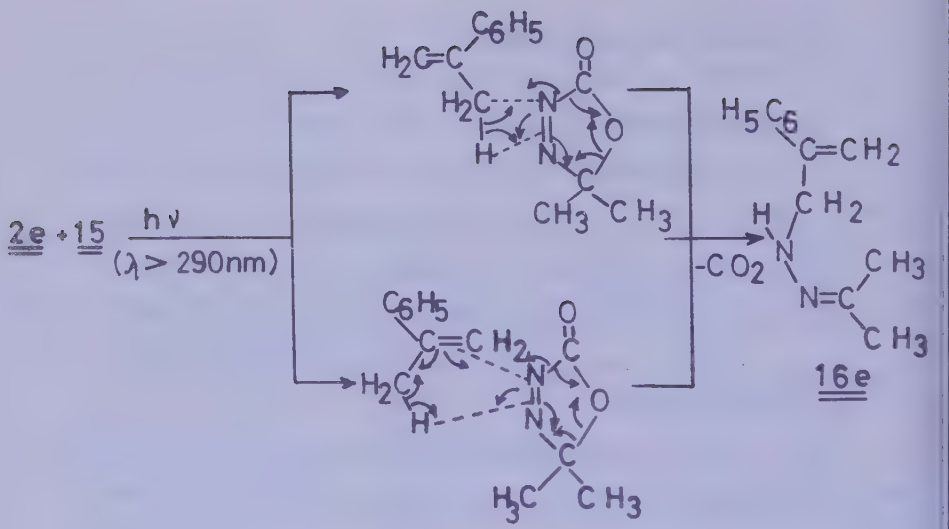
b) α-Methylstyrol

Belichtet man das 2-Oxo-5,5-tetramethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol 2a in Cyclohexen, so bekommt man ein flüssiges Gemisch, dessen weitere Auftrennung durch Chromatographie oder Hochvakuumdestillation Schwierigkeiten bereitet.

Die H-NMR-Untersuchungen werden durch die breiten Absorptionssignale des Cyclopentanringes wie auch des Cyclohexens erschwert.

Mit α-Methylstyrol 15 als Olefin-Komponente erhält man leichter interpretierbare Spektren.

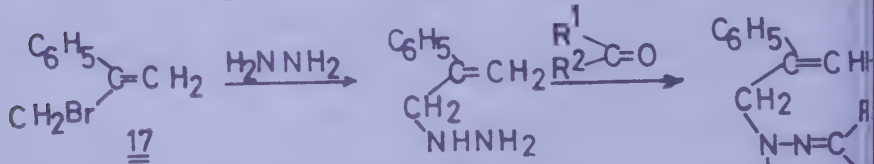
Bei der Belichtung von 2-Oxo-5,5-dimethyl-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol 2e beobachtet man neben der Bildung von Aceton 5e eine Reaktion mit dem Olefin. Dabei wird in Analogie zu der Photolyse in Äthern CO_2 eliminiert, ohne daß 2-Diazopropan 7e, Dimethylcarben 10e oder deren Folgeprodukte auftreten. Für den Angriff des Olefins vor oder während der Decarboxylierung kommen eine Insertion in die allylische C-H-Bindung oder eine En-Reaktion in Frage[45].



Aus 2f entsteht entsprechend 16f.

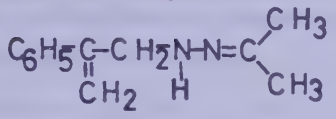
Die Struktur von 16 wurde spektroskopisch und durch eine unabhängige Vergleichssynthese bewiesen.

Aus 1-Brom-2-phenyl-2-propen 17 [46] erhält man das 1-Hydrazin-2-phenyl-2-propen 18, das mit den Carbonylverbindungen 5 die Hydrazone 16 bildet:



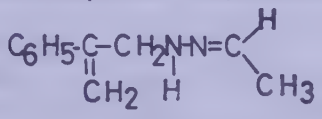
Mit dieser Vergleichssynthese wurden folgende Verbindungen hergestellt:

Hydrazon aus Aceton und 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen



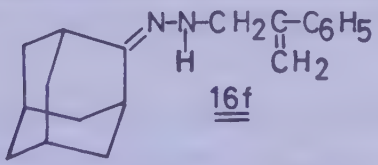
16e

Hydrazon aus Acetaldehyd und 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen



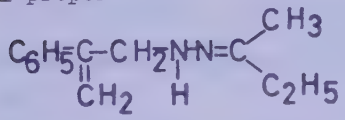
16p

Hydrazon aus Adamantanon und 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen

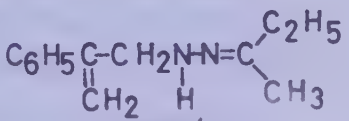


16f

Hydrazon aus Methyläthylketon und 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen

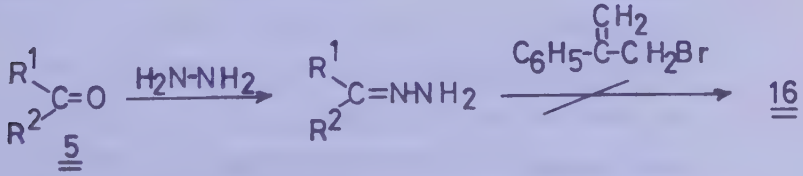


16h



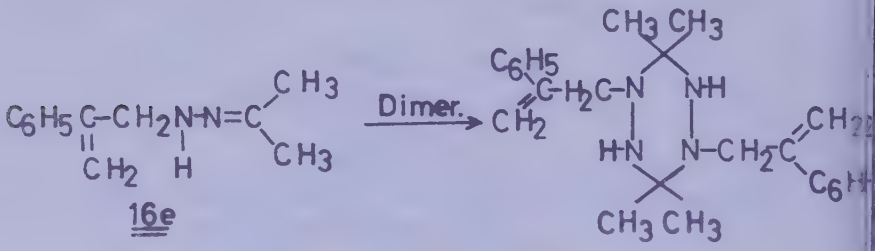
16h'

Der Versuch die Verbindungen 16 aus den Hydrazonen der Carbonylverbindungen mit 1-Brom-2-phenyl-2-propen 17 herzustellen ist nicht gelungen.



Hydrazone aus Ketonen und 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen 16 lassen sich bei 10°C durch Chromatographie an Kieselgel

reinigen und in Lösung gut handhaben. Sie zersetzen sich jedoch in reiner Form bereits bei Raumtemperatur.
Aus den Verbindungen 16e und 16p entstehen durch Dimerisierung die Hexahydro-1,2,4,5-tetrazine 19e,p.



16e

19e

Bei 16p läuft die Dimerisierung und die Weiterzersetzung so schnell, daß man sie spektroskopisch nicht verfolgen kann. Die Verbindung 16h ist sehr stabil, ihre Dimerisierung verläuft sehr langsam.
Bei 16f ist eine Dimerisierung wegen des sperrigen Restes überhaupt nicht mehr möglich.
Bei der Belichtung von 2f in α-Methylstyrol 15 entsteht neben Adamantanon 5f und dem Hydrazon 16f das symmetrische Adamantanonazin 6f. Die Weiterzersetzung von Hexahydro-1,2,4,5-tetrazin 19e ist hinreichend langsam um diese Verbindung bei 10° durch Chromatographie in reiner Form zu isolieren und analytisch zu charakterisieren.
Die Struktur der Verbindung 19e wurde durch das H-NMR-Spektrum und ^{13}C-Tieftemperaturspektrum gesichert.

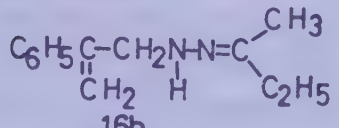
H-NMR-Spektren der Hydrazone aus Ketonen und 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen 16

Der α-Methylstyrolrest, der Hydrazone liefert bei all diesen Verbindungen dieselben Signale. Die Spektren unterscheiden sich in dem Bereich der Methylen- und Methylprotonen der Reste R_1 und R_2. Bei δ= 7,4 ppm erscheinen die aromatischen Protonen, im Bereich von 5,2 - 5,5 ppm die olefinischen und bei 4,2 ppm die in der Nachbarschaft des Stickstoffatoms stehenden Methylenprotonen.

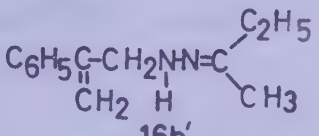
Die N-H-Signale sind so verbreitert, daß man sie in H-NMR-Spektren nicht erkennen kann.

(Im Gegensatz zu den IR-Spektren!)

Bei dem Hydrazon aus Methyläthylketon und 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen 16h kann man zwei syn-anti-isomere Strukturen formulieren:



16h



16h'

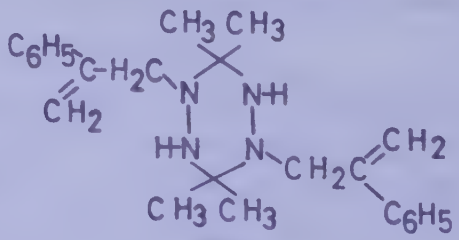
Im H-NMR-Spektrum erscheint bei 1,85 ppm ein Singulett, das auf die Methylgruppe der Verbindung 16h zurückzuführen ist. Aus der Intensität dieses Singuletts kann man annehmen, daß das Isomere 16h zu ~10% vorliegt.

Die Signale für die verschiedenen Reste R_1 und R_2 sind der Tabelle 10 zu entnehmen.

16	CH_3 (s,3H)	$-CH_2$ (s,2H)	$=CH_2$ (AB,2H)	C_6H_5 (m,5H)
16e	1,6 1,9	4,2	5,2 5,5	7,4
16h	CH_2(T,2H) 1,01 CH_3(s,3H) 1,55 CH_3(Q,3H) 2,19	4,2	5,21 5,4	7,4
16f	Breite Abs. Max. bei 1,91	4,2	5,21 5,4	7,4

Tabelle 10: H-NMR-Absorptionen von den Hydrazonen aus Ketonen und 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen 16e,f in $CDCl_3$ (δ-Werte mit TMS als int. Standard).

H-NMR-Spektrum des Hexahydro-1,2,4,5-tetrazins 19e



19e

CH_3 (s,6H)	$-CH_2$ (s,2H)	$=CH_2$ (AB,2H)	C_6H_5 (m,5H)
1,4	4,9	5,3 5,6	7,4

(H-NMR-Absorption in $CDCl_3$, δ-Werte bez. auf TMS als int. Standard).

Wenn man die Werte von 19e mit denen von 16e vergleicht, beobachtet man eine Tieffeldverschiebung der Methylprotonen, die durch das jeweils anders hybridisierte Stickstoffatom zu erklären ist. Außerdem beobachtet man eine leichte Verschiebung der olefinischen Protonen.

^{13}C-Spektren des Hydrazons aus Aceton und 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen 16e, und des Hexahydro-1,2,4,5-tetrazins 19e

Einen eindeutigen Strukturbeweis für das Hydrazon 16e und das Hexahydro-1,2,4,5-tetrazins 19e liefern die ^{13}C-Spektren.

Bei der Verbindung 16e findet man im tiefen Feld drei Absorptionen bei 148,1, 145,0 und 138,7 ppm. Die Absorption bei 148,1 ppm kann dem quartiären >C=N-Kohlenstoff zugeschrieben werden.

Der Imino-Kohlenstoff des Aceton-hydrazons absorbiert z.B. bei 147,7 ppm. Die Absorption bei 145,0 ppm wird dem quartiären Phenyl-Kohlenstoff und die bei 138,7 ppm dem quartiären $\overset{\downarrow}{C}=CH_2$-Kohlenstoff zugeschrieben. Bei 114,0 ppm erscheint der Kohlenstoff der olefinischen CH_2-Gruppen. Bei 53,9 ppm absobiert das Kohlenstoffatom der Methylengruppe und bei 25,2 und 15,9 ppm die Methyl-Kohlenstoffatome.

Die Absorptionen bei 128,3, 127,6 und 126,2 können dem o-, m- und p-Kohlenstoffatom des Phenylrestes zugeschrieben werden.

Man beobachtet bei der Verbindung 16e ein Temperaturphänomen. Bei tieferen Temperaturen verschiebt sich das >C=N-Signal zu tieferem Feld.
Die folgende Tabelle gibt die ppm-Werte der ^{13}C-Absorptionen von 16e und 19e bei verschiedenen Temperaturen.

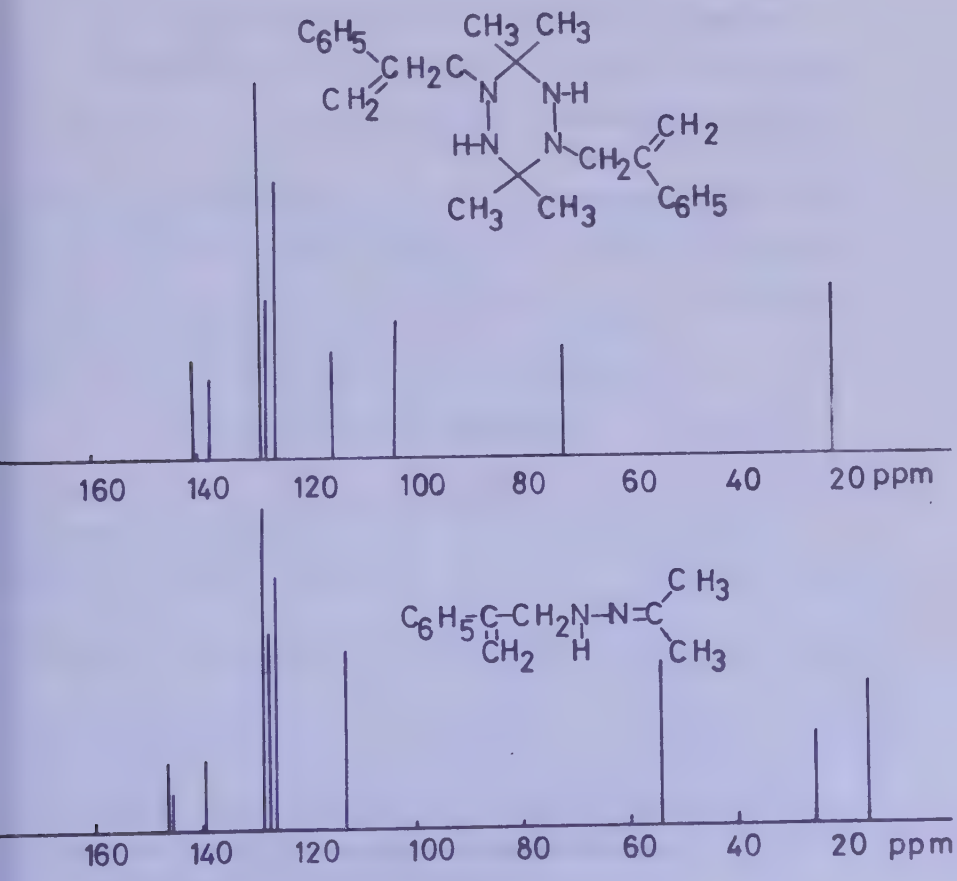
	Verb.	CH_3(q)	>C=N(s)	>C $\overset{N}{\underset{N}{}}$(t)	$-CH_2$(t)	$=CH_2$(t)	=C(s)	C_{ar}-H(d)	
3	16e	25,2 15,9	148,1	---	53,9	114,0	138,7	128,3/ 127,6/ 126,2	
3	16e	25,2 15,9	147,8	---	54,1	113,9	138,9	128,3/ 127,7/ 125,9	
5	16e	25,1 15,5	146,0	---	54,7	113,7	139,7	128,3/ 127,9/ 126,2	
3	19e	21,5	---	103,2	72,0	116,2	138,2	128,0/ 127,8/ 125,9	

belle 11: ^{13}C-NMR-Absorptionen des Hydrazons aus Aceton und 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen 16e und des Hexahydro-1,2,4,5-tetrazins 19e in $CDCl_3$ (δ-Werte bez. auf TMS als int. Stan

Die Verbindung 19e wird bei 253°K gemessen, weil sie bei Zimmertemperatur unter Gasentwicklung sich zersetzt.

Das sp^3-Kohlenstoffatom $\overset{N}{\underset{N}{>}}C<$ erscheint bei 103,2 ppm. Man beobachtet im Vergleich zu 16e eine starke Verschiebung des Kohlenstoffatoms der Methylengruppe.

Abb. 7: ^{13}C-Spektren des Hydrazons aus Aceton und 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen 16e und des Hexahydro-1,2,4,5-tetrazins 19e



IR-Spektren der Hydrazone aus Ketonen und 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen 16e,h und des Hexahydro-1,2,4,5-tetrazins 19e

Bei 3300 cm^{-1} liegt die N-H-Absorption als eine breite Bande. Im übrigen Bereich sehen die Spektren dem Spektrum des α-Methylstyrols ähnlich. Zwischen 3140 und 3050 cm^{-1} erscheinen die gesättigten C-H-Valenzschwingungen.
Bei 1625 cm^{-1} liegt die olefinische >C=C<-Schwingung.
Die >C=N-Schwingung ist verdeckt.
Bei 1600 cm^{-1}, 1575 cm^{-1} und 1499 cm^{-1} sind die C-H-Deformationsschwingungen erkennbar. Die C-H-Deformationsschwingungen der Methylengruppen zeigen zwischen 1435 und 1455 cm^{-1} bei 16h zwei und bei den anderen Verbindungen eine starke Bande. In dem Bereich von 1360 -1375 cm^{-1} erscheinen die CH_3-Deformationsschwingungen der Methylgruppen. Die einzelnen Werte sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Verb.	N-H	CH-Valenz-schwingung	CH-Deform.	CH_3-Schw.	C=C	CH-Schw. des Rings
16e	3200	3090/3000/ 2996	1445	1365	1625	1600/1575/1
16h	3330	3150/3100/ 3050	1455/1440	1375/1365	1625	1600/1575/1
19e	3350	3190/3100/ 3050	1445/1435	1375/1360	1625	1600/1575/1

Tabelle 12: IR-Spektren der Hydrazone aus Ketonen und 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen 16e,h und des Hexahydro-1,2,4,5-tetrazins 19e (aufgenommen in direkter Phase).

Massen-Spektren der Hydrazone aus Ketonen und 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen 16e,f,h

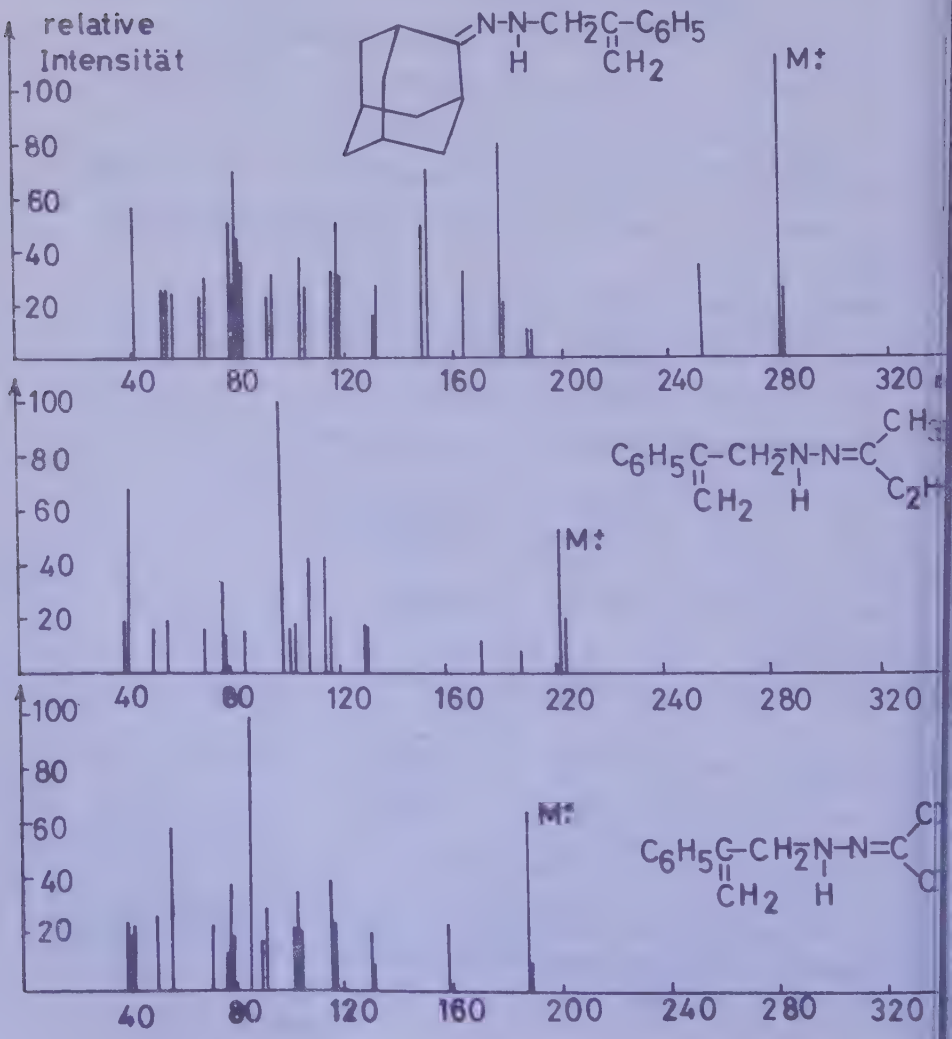
Die Massenspektren zeigen einen starken Molekülpeak $M^{+\cdot}$. Daneben beobachtet man einen nicht so intensiven $[M+1]^+$-Peak, der durch Anlagerung eines Wasserstoffs zu erklären ist. Der Peak bei $[M-29]^+$ zeigt, daß die (N_2H)-Gruppe abgespalten wird. Unterhalb $m/_e$ = 117 sind die Spektren von allen drei Verbindungen gleich. In der folgenden Tabelle 13 sind die intensiven Peaks zusammengefaßt.

16e	16f	16h	Fragment
188	202	280	$M^{+\cdot}$
151	173	251	$[M-29]^+$
130/131	130/131	130/131	$C_6H_5-\underset{\underset{CH_2}{\|}}{C}-CH_2-N^{+\cdot}$
117	117	117	$C_6H_5-\underset{\underset{CH_2}{\|}}{C}-CH_2^+$
103	103	103	$C_6H_5-\overset{+}{\underset{\underset{CH_2}{\|}}{C}}$
85	99	177	$\begin{matrix}R_1\\ \diagdown\\ R_2\end{matrix}\!\!>C=N-N-CH_2^{+\cdot}$
78	78	78	Aromaten
56	70	136	$\begin{matrix}R_1\\ \diagdown\\ R_2\end{matrix}\!\!>C=N^+$

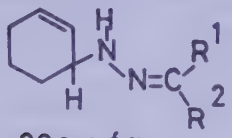
Interessant sind die Peaks bei $m/_e$ = 85, 99 und 177 wie auch bei $m/_e$ = 56, 70 und 136. Für die drei ersten kann man annehmen, daß diese aus den Ausgangsverbindungen entstehen

wenn das Fragment $C_6H_5-\overset{+}{C}\underset{CH_2}{\overset{\|}{}}$ abgespalten wird. Die anderen drei sind die Fragmente $\overset{R_1}{\underset{R_2}{>}}C=N^+$.

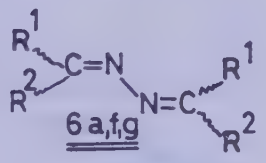
Abb. 8: 70eV Massenspektren der Hydrazone aus Ketonen und 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen 16e,f,h



Wenn man als Solvens und Reaktionspartner Cyclohexen 21 statt α-Methylstyrol 15 nimmt, so entstehen die analogen Hydrazone 22a,e,f,g.



22a,e,f,g



6a,f,g

Während die Zersetzung von 22e wie bei 16e durch Cyclodimerisierung eingeleitet wird, bilden 22a,f,g wie 16f stabile symmetrische Azine der Struktur 6a,f,g.

Die Verbindungen 22a,e,f,g werden mit Hilfe der gekoppelten Gaschromatographie-Massenspektroskopie-Methode und mit der H-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im H-NMR-Spektrum erscheinen die olefinischen Protonen bei 5,8 ppm.

Die Verbindungen 6a,f,g wurden durch Vergleich mit authentischen Präparaten identifiziert.

Einen Überblick über den Photolyseablauf gibt die nachfolgende Tabelle 14.

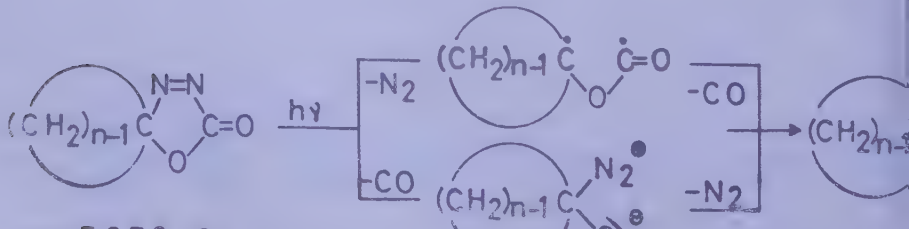
Tabelle 14: Relative Ausbeuten bei der Photolyse von 2a,e,f,g (bestimmt mit GC bei 170° an einer 2m-Säule 10% X E 60).

Verbindung	Olefin	Produkte		
		5	16 bzw. 22	6
	-Methyl-styrol 15			
2e	"	10	90	-
2f	"	6	64	30
	Cyclo-hexen 21			
2e	"	6	94	-
2a	"	7	41	52
2f	"	8	45	47
2g	"	3	44	53

V. Kinetische Untersuchungen

Die Photolyse der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole 2 wurde kinetisch untersucht.

In Benzol oder Acetonitril beobachtet man bei der Photolyse praktisch ausschließlich Denitrogenierung und Decarbonylierung zu den Cycloalkanonen 5. Wegen der unterschiedlichen Dissoziationsenergie der beteiligten Bindungen ist ein Synchronprozess weniger wahrscheinlich als der Ablauf über diradikalische oder dipolare Zwischenstufen:



n = 5,6,7,8 2 5

Die Registrierung der UV-Absorption bei der mit monochromatischem Licht von 365 nm in Acetonitril durchgeführten Photolyse von 2-Oxo-5,5-tetramethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol $\underline{\underline{2a}}$ zeigt zwei isosbestische Punkte bei λ_1 = 283 und λ_2 = 317 nm.

Abb. 9: UV-Absorptionsspektrum der Photolyse von $\underline{\underline{2a}}$ in Acetonitril λ = 365 nm

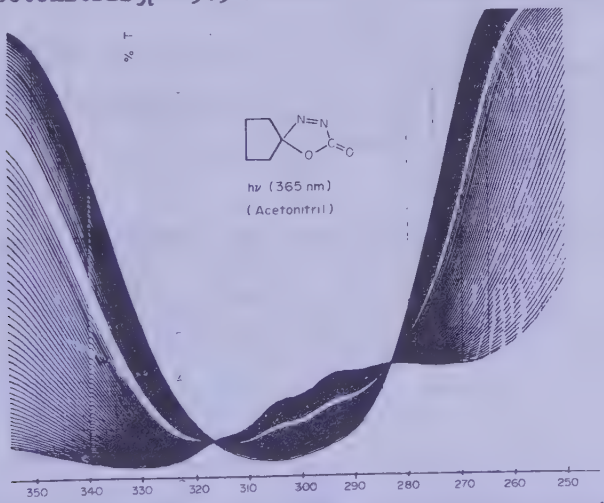
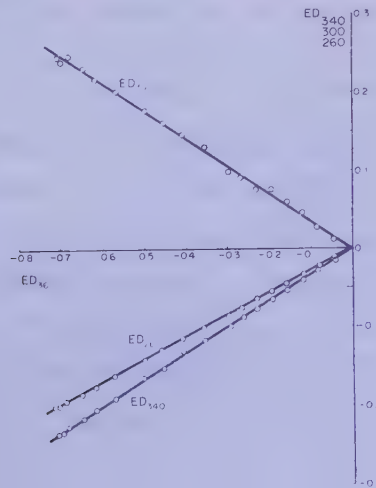
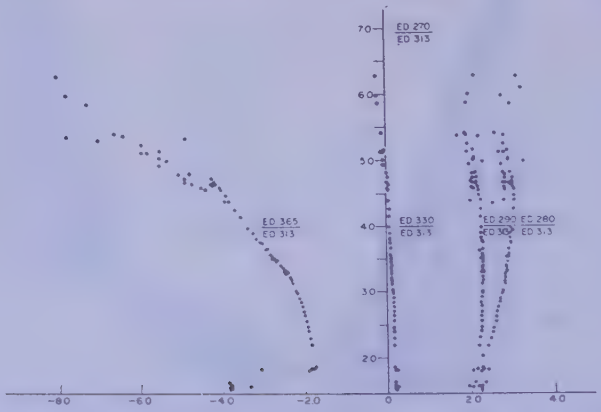


Abb. 10: ED-Diagramme der Photolyse von $\underline{\underline{2a}}$ in Acetonitril λ = 365nm



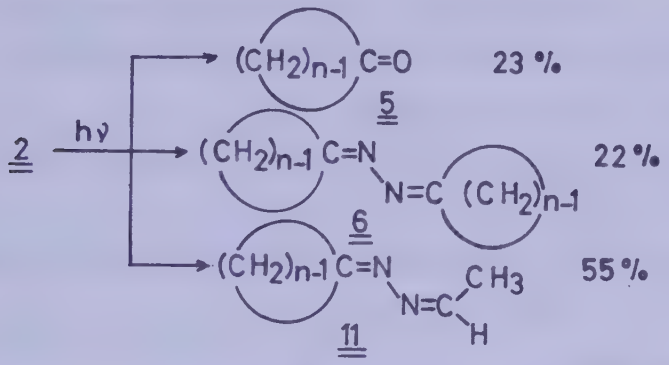
Die entsprechenden Extinktionsdifferenzendiagramme liefern, wie aus der (Abb. 10) hervorgeht, Nullpunktsgeraden und bestätigen den einheitlichen Reaktionsablauf.
Die Photolyse von 2a in Diäthyläther zeigt ein wesentlich komplexeres Verhalten. Es treten keine isosbestischen Punkte auf. Die Extinktionsdiagramme und die Extinktionsdifferenzenquotientendiagramme (Abb. 11) sind nicht linear.

Abb. 11: EDQ-2-Diagramme der Photolyse von 2a in Äther) = 36

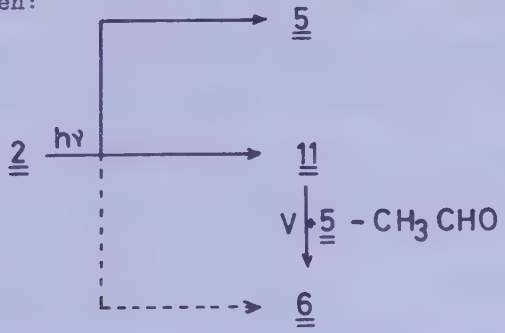


Während der Reaktion nimmt die Absorption im Einstrahlungsbereich bei 365 nm ab, steigt jedoch monoton bei Wellenlängen zwischen 270 und 330 nm.
Unterbricht man die Belichtung etwa 10 -60 Min., so hat das auf die Extinktion bei 365 nm keinen Einfluß. Im Bereich 270≤)≤ 330 erhöhen sich zunächst die Extinktionswerte während der Dunkelphasen, sinken dann jedoch wieder ab. Dieses Experiment beweist, daß mehrere Licht- und Dunkelreaktionen gleichzeitig ablaufen, daß aber als Primärprozesse thermische Reaktionen von 2 unter diesen Bedingungen auszuschließen sind. Aus präparativen Ansätzen

($\lambda \geq$ 290 nm) erhält man neben den Ketonen 5 die symmetrischen Azine 6 und die syn-anti-isomeren unsymmetrischen Azine 11.



Der Photolyse in Äther kann man folgendes Reaktionsschema zugrunde legen:



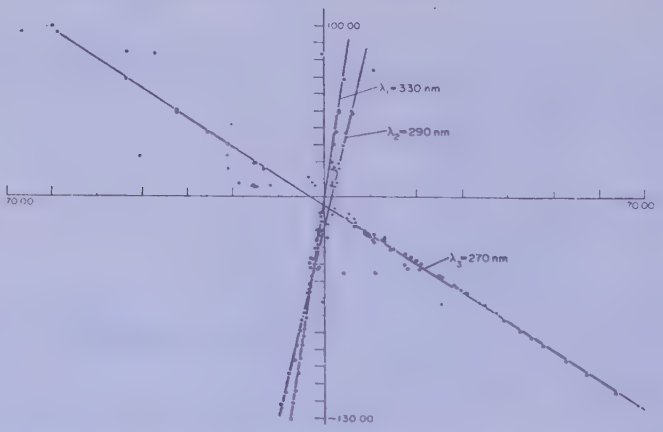
Die Substrate 2 gehen in einer monomolekularen Photoreaktion in die Ketone 5 über. In einem pseudomonomolekularen Konkurrenzprozess entstehen die unsymmetrischen Azine 11, die sich in Gegenwart von 5 thermisch in die symmetrischen Azine 6 umwandeln.

Die bimolekulare Photoreaktion 2→6 ist ein Prozess, der in ganz geringem Umfang in verschiedenen Lösungsmitteln

beobachtet wird. Die gleichzeitig ablaufende, direkte Bildung von 6 aus 2 ist auch in Äther als Solvens nicht auszuschließen. Im weiteren Verlauf der Photolyse greifen zusätzliche thermische und photochemische Prozesse ein. Für den Anfangsbereich ist jedoch das obenstehende Reaktionsschema gesichert.

Den Beweis liefert das zur kinetischen Analyse dienende EDQ-3-Diagramm[47] der(Abb. 12.)

Abb. 12: EDQ-3-Diagramm der Photolyse von 2a in Diäthyläther, λ = 365 nm



Für die EDQ-3-Diagramme müssen die Extinktionsänderungen von mindestens 4 Wellenlängen bekannt sein. Man geht von folgender Gleichung aus:

$$\Delta E_1(t) = A\,\Delta E_2(t) + B\Delta E_3(t) + C\Delta E_4(t)$$

wobei $\Delta E_1(t)$ die zeitliche Änderung der Gesamtextinktion zwischen den Reaktionszeiten t und t = O ist. A, B, C sind

komplizierte Ausdrücke der Größen q_{ik}. Dividiert man die Gleichung durch eine beliebig gewählte Basiswellenlänge (z.B. $\lambda = 4$), so erhält man mit

$$\frac{\Delta E_\lambda(t)}{\Delta E_4(t)} = EDQ_4^{\lambda} \qquad EDQ_4^{1} = A \cdot EDQ_4^{2} + B \cdot EDQ_4^{3} + C$$

Mit $A' = A/C$, $B' = -A/C$, $C' = -B/C$

$$A'EDQ_4^{1} + B'EDQ_4^{2} + C'EDQ_4^{3} + 1 = 0$$

Löst man dieses Gleichungssystem für mehrere Reaktionszeitpunkte ($t_1 = u$, $t_2 = o$, $t_3 = t$) so ist:

$$\begin{array}{l} A'EDQ_{4u}^{1} + B'EDQ_{4u}^{2} + C'EDQ_{4u}^{3} + 1 = 0 \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \\ A'EDQ_{4t}^{1} + B'EDQ_{4t}^{2} + C'EDQ_{4t}^{3} + 1 = 0 \end{array}$$

Durch Differenzbildung bezogen auf den Reaktionszeitpunkt ($t = o$) erhält man eine Nulldeterminante für alle Reaktionszeitpunkte.

$$\begin{vmatrix} A'(EDQ_{4u}^{1} - EDQ_{4o}^{1}) + B'(EDQ_{4u}^{2} - EDQ_{4o}^{2}) + C'(EDQ_{4u}^{3} - EDQ_{4o}^{3}) \\ \\ A'(EDQ_{4t}^{1} - EDQ_{4o}^{1}) + B'(EDQ_{4t}^{2} - EDQ_{4o}^{2}) + C'(EDQ_{4t}^{3} - EDQ_{4o}^{3}) \end{vmatrix} = 0$$

Mit β : Basiswellenlänge für die EDQ-Berechnung ($\lambda = 4$)

o : Bezugsmeßwert zur Bezugsreaktionszeit $t = o$

Mit $\Delta EDQ_\beta^{\lambda} = EDQ_{\beta t}^{\lambda} - EDQ_{\beta o}^{\lambda}$ für einen Reaktionszeitpunkt t erhält man aus der oben stehenden Gleichung:

$$A'\Delta EDQ_\beta^{1} + B'\Delta EDQ_\beta^{2} + C'\Delta EDQ_\beta^{3} = 0$$

Von dieser Darstellung einer Ebene im Raum kann man durch Division (analog zu EDQ-Diagr.) wieder zu der Geradengleichung in der Fläche kommen:

$$\frac{\Delta ED_{\lambda\beta}^{1}}{\Delta ED_{\lambda\beta}^{\gamma}} = - \frac{B'}{A'} \quad \frac{\Delta ED_{\lambda\beta}^{2}}{\Delta ED_{\lambda\beta}^{\gamma}} - \frac{C'}{A'}$$

γ : Deltabasiswellenlänge (z.B. λ = 3)

Mit $A'' = - \frac{B'}{A'}$ und $B'' = - \frac{C'}{A'}$

$$\frac{\Delta ED_{\lambda\beta}^{1}}{\Delta ED_{\lambda\beta}^{\gamma}} = A'' \frac{\Delta ED_{\lambda\beta}^{2}}{\Delta ED_{\lambda\beta}^{\gamma}} + B''$$

Im ED_{λ}-3-Diagramm sind die Werte von der folgenden Formel aufgetragen.

$$\frac{ED_{280}^{365}(t) - ED_{280}^{365}(t_1)}{ED_{280}^{313}(t) - ED_{280}^{313}(t_1)} = f\left(\frac{ED_{280}^{\lambda i}(t) - ED_{280}^{\lambda i}(t_1)}{ED_{280}^{313}(t) - ED_{280}^{313}(t_1)}\right)$$

wobei λi = 330, 290 und 270 nm ist.

VI Quantenausbeuten-Messungen

Zur Bestimmung der Quantenausbeuten wird die Photoreaktion UV-spektroskopisch verfolgt. Ich habe das exemplarisch an 2-Oxo-5,5-tetramethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol 2a durchgeführt.

Zunächst wird die Anzahl der linear unabhängigen Reaktionsteilschritte bei der Photolyse von Acetonitril bestimmt. Dazu werden Extinktionsdiagramme verwendet[48]. Im einfachsten Fall (S = 1) erhält man Geraden, wenn man die Extinktion z.B. der Bestrahlungswellenlänge λ = 365 nm gegen die Extinktionen anderer Wellenlänge aufträgt.

Bei der Bestrahlungswellenlänge absobiert nur der Ausgangsstoff: 2-Oxo-5,5-tetramethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol $\underline{\underline{2a}}$.

Zur Bestimmung der Quantenausbeuten kann in solchen Fällen ein besonders einfaches Auswertungsverfahren verwendet werden.

Für Photoreaktionen A→B gilt[49]:

$$a' = -10^3 \, I_o \, \varepsilon_A \, a \, \frac{1-e^{E'}}{E'} \, \varphi^A \quad \text{wobei}$$

a': die zeitliche Änderung der Konzentration von A

a : ist die Konzentration an A Mol/l

I_o: die Bestrahlungsintensität (Einstein sec^{-1} cm^{-2})

ε_A: der Extinktionskoeffizient von A bei Bestrahlungswellenlänge λ'

E': die natürliche Extinktion bei der Bestrahlungswellenlänge = E Extinktion bei der Meßwellenlänge

Da nicht die zeitliche Änderung der Konzentration von A sondern die Extinktion E' bei der Bestrahlungswellenlänge (365 nm) verfolgt wird, muß a und a' noch durch E' ersetzt werden. Nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz gilt

$$E = d\varepsilon_A a \quad \text{und differenziert}$$

$$E' = d\varepsilon_A a'$$

Mit diesen Gleichungen erhält man:

$$E' = -10^3 \, I_o \varphi^A \varepsilon_A d \, (1-e^{-E})$$

mit d = 1 cm

$$\frac{dE}{1-e^{-E}} = -10^3 \, I_o \varphi^A \varepsilon_A dt$$

Integration zwischen den Grenzen o und n liefert:

$$\ln \frac{e^{En}-1}{e^{Eo}-1} = -10^3 \, I_o \varphi^A \varepsilon_A \, (tn - to)$$

Zweckmäßigerweise setzt man $t_o = 0$.

Die bisherige Ableitung gilt noch für natürliche Extinktionen, gemessen werden jedoch überlicherweise dekadische Extinktionen. Dann erhält man für die Auswertung der Messung die Gleichung

$$\ln \frac{10^{E'n}-1}{10^{E'o}-1} = -10^3 \, I_o \varphi^A \; 2{,}3 \, \varepsilon'_A \, tn$$

$$y \qquad\qquad b \qquad\qquad \Longrightarrow \quad y = b \cdot t$$

wobei E' die dekadische Extinktion bei der Bestrahlungswellenlänge ist.

ε'_A = dekadischer Extinktionskoeffizient

Das ist die Gleichung einer Geraden mit der Steigung $-10^3 \, I_o \varphi^A \; 2{,}3 \, \varepsilon'_A$ wenn man $\ln \frac{10^{E'n}-1}{10^{E'o}-1}$ gegen tn aufträgt.

Aus der Steigung dieser Nullpunktsgeraden läßt sich bei bekannten I_o und ε'_A die Quantenausbeute φ^A berechnen. Die Bestrahlungsintensität wurde mit dem Eisenoxalat-Actinometer nach C.A. Parker[50] bestimmt.

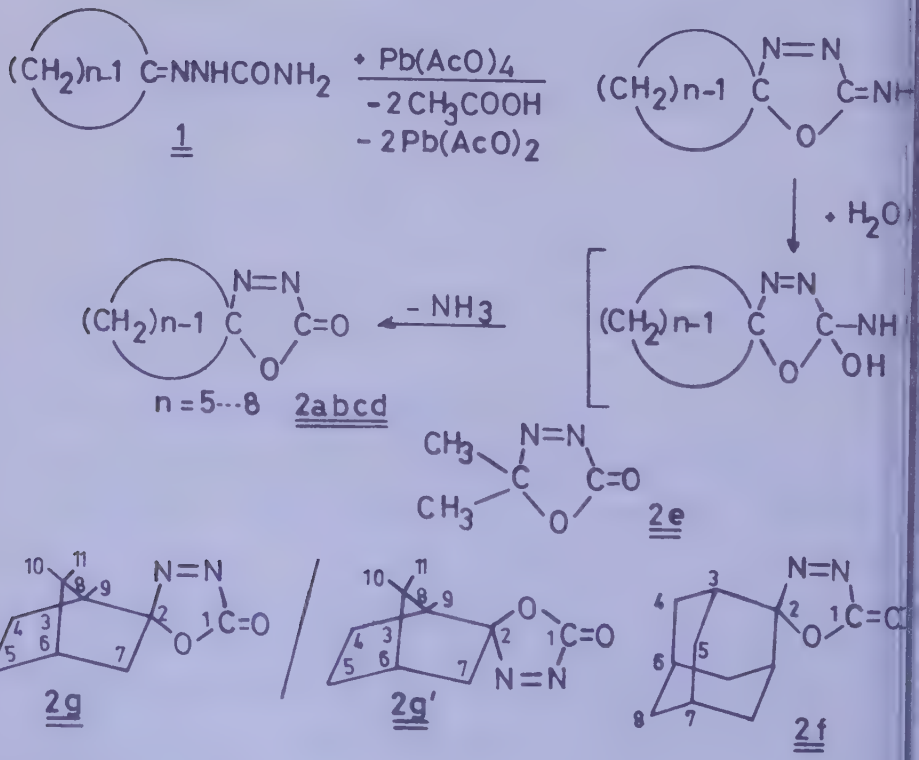
Man erhält schließlich als Wert für $\varphi^A = 0{,}57$.

Die durch Einstrahlung in die langwelligste Absorptionsbande mit $\lambda_{max} = 365$ nm erhaltenen Moleküle im S_1-Zustand werden also zu 43% strahlungslos desaktiviert und zu 57% fragmentiert.

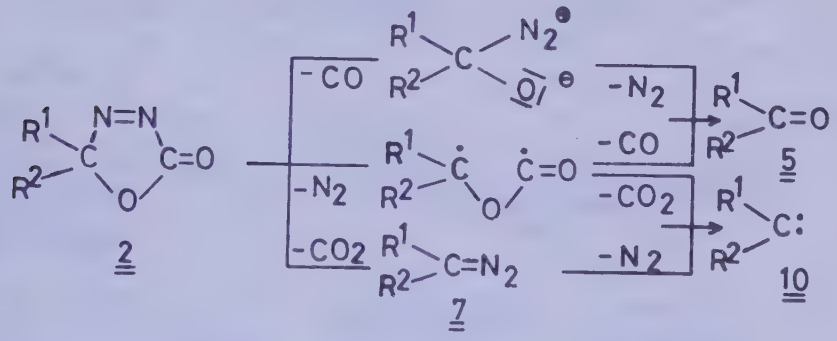
Bei präparativen Photolysen mit der Emission einer pyrexgefilterten Quecksilber-Mitteldrucklampe ($\lambda \geq 290$ nm) erhält man 99% Cyclopentanon. Bei der Anregung des energieärmsten Singulettübergangs (vgl. Abb. 9) treten also unabhängig vom erreichten Schwingungsniveau keine weiteren Konkurrenzprozesse auf. Damit ist jedoch nicht auszuschließen, daß die Quantenausbeute für die Fragmentierung aus dem S_1-Zustand wellenlängenunabhängig ist.

C. ZUSAMMENFASSUNG

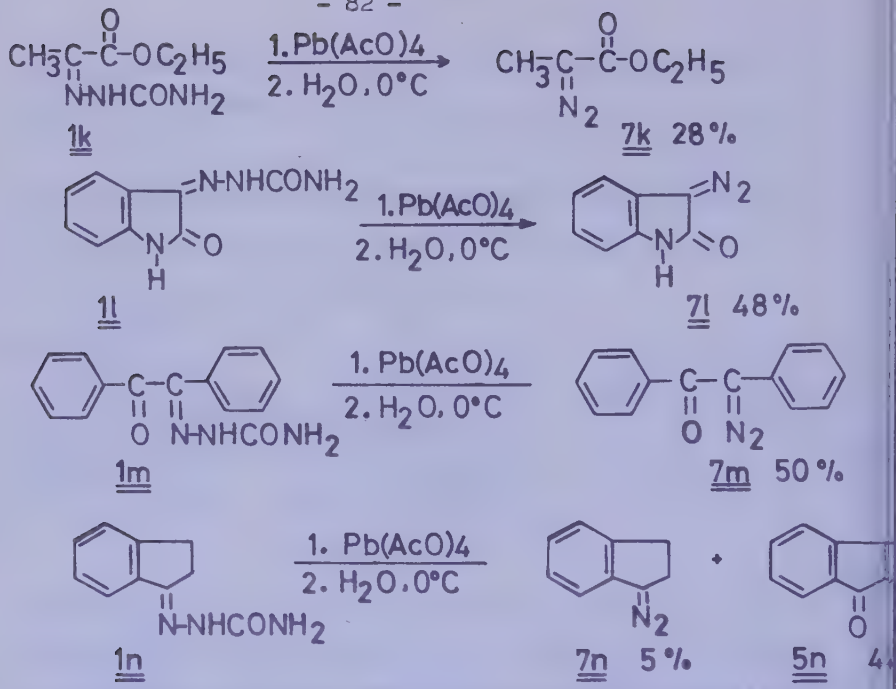
Bei der Reaktion von Cycloalkanon-Semicarbazon 1 mit Bleitetraacetat entstehen die 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole 2.



Die 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole 2 stellen eine für thermische und photochemische Cycloeliminierungen besonders interessante Substanzklassen dar, weil sie theoretisch N_2, CO und CO_2 als energiearme Bruchstücke abspalten können.



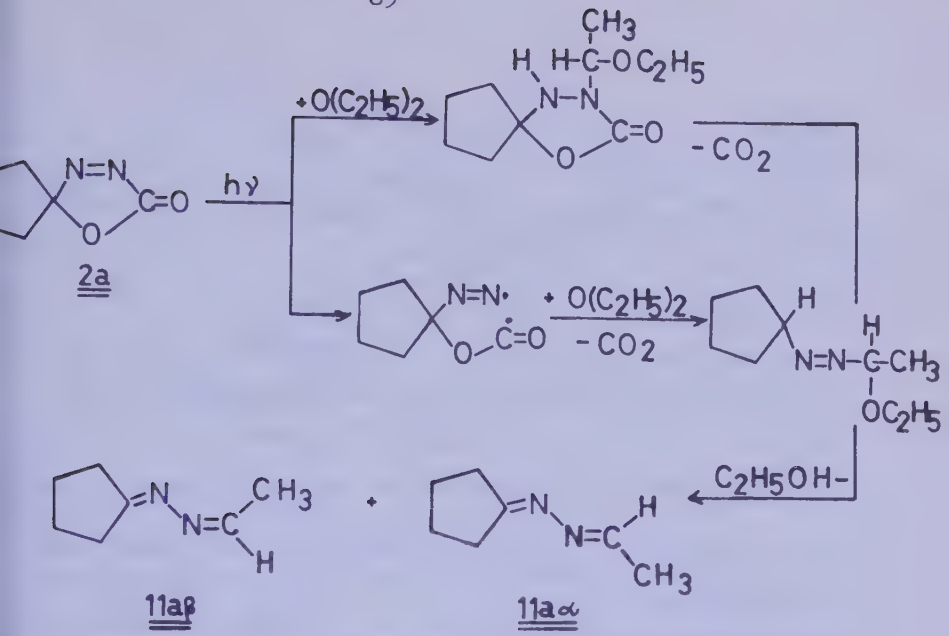
Alkylsubstituierte Verbindungen liefern bei der Thermolyse bei 84°C in CCl_4, MeOH oder Triäthylamin als Hauptprodukte die entsprechenden Ketone 5 und deren symmetrischen Azine 6. Alkyl- aryl- oder diaryl-substituierte Derivate liefern neben wenig Azin 6 und Keton 5 die Diazoverbindungen 7. Bei der Bleitetraacetat-Oxidation von Semicarbazonen, die eine α-Carbonylfunktion tragen entstehen die Diazoverbindungen 7 bereits bei der Reaktionstemperatur von 0°C. Intermediär entstehen die 5-Aryl-2-oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole 2, aber sie sind thermisch so instabil, daß sie sich sofort zu Diazoverbindungen und CO_2 zersetzen. Das Verfahren eignet sich zur präparativen Gewinnung von Diazocarbonylverbindungen:



Die Photolyse von 2 durch Einstrahlung in das langwelligste Maximum bei 365 nm ($\log\varepsilon$ = 2,4...2,5) führt in Benzol, Aceton, Acetonitril und Formamid unter Stickstoff- und Kohlenmonoxidabspaltung quantitativ zum jeweiligen Keton 5.

Bei der Belichtung in Äthern wie Diäthyläther, Diisopropyläther und Dioxan beobachtet man neben der Bildung des Ketons 5 und des symmetrischen Azins 6 eine Reaktion mit den Äthern.

Dabei entstehen die unsymmetrischen Azine 11, z.B.:

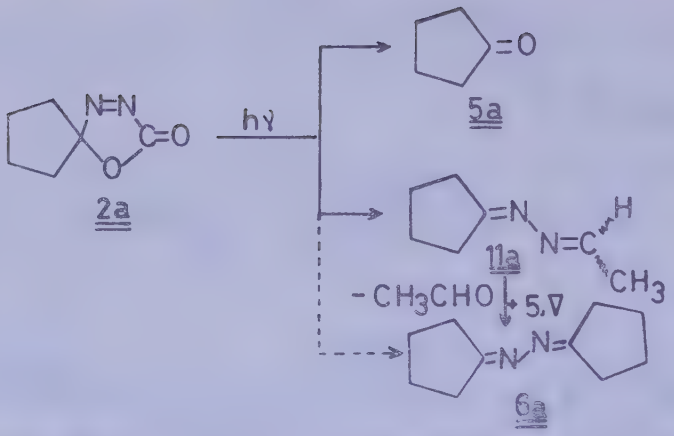


2a

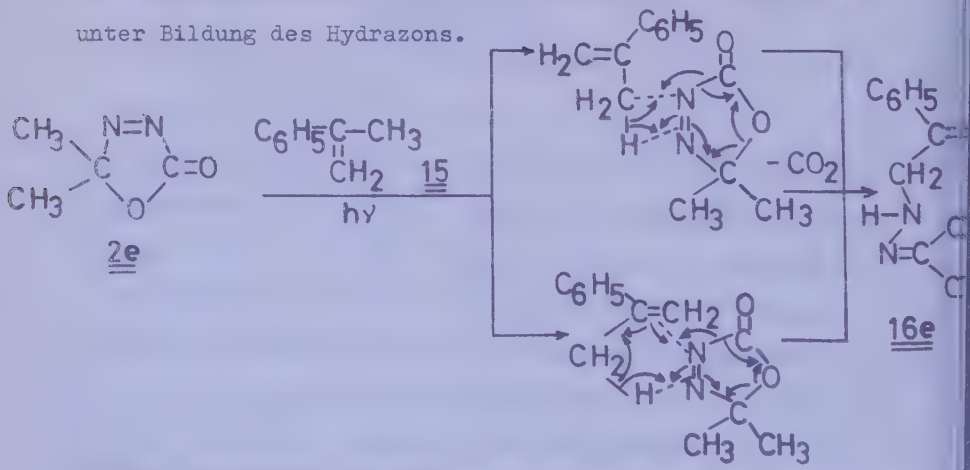
11aβ + 11aα

Die Photolyse in Triäthylamin liefert dieselben Produkte.

In einer kinetischen Untersuchung wurde die UV-Absorption bei der mit monochromatischem Licht von λ = 365 nm in Acetonitril durchgeführten Photolyse von 2-Oxo-5,5-tetramethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol 2a registriert. Dabei treten zwei isosbestische Punkte bei λ = 283 und λ = 317 nm auf. Die Extinktionsdifferenzendiagramme liefern Nullpunktgeraden und bestätigen den einheitlichen Reaktionsablauf.
In Äther laufen dagegen mehrere Licht- und Dunkelreaktionen gleichzeitig ab. Die Extinktionsdiagramme und auch die Extinktionsdifferenzendiagramme sind nicht linear. Für den Anfangsbereich kann man aufgrund der linearen ED-t-3-Diagramme folgendes Reaktionsschema zugrunde legen:

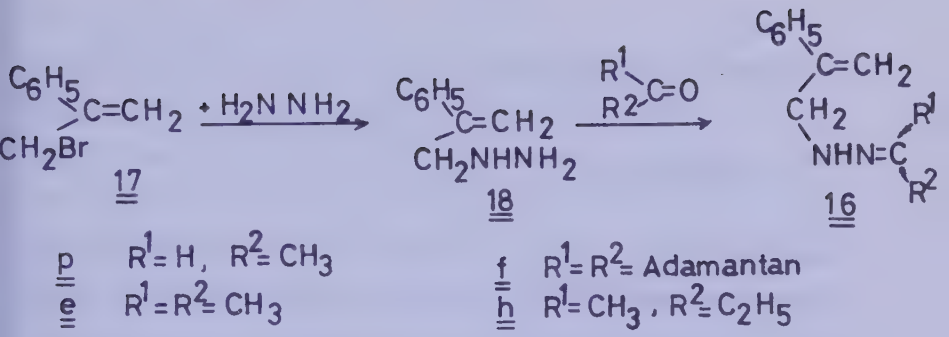


Bei der Belichtung von 2e in α-Methylstyrol beobachtet man neben der Bildung von Aceton eine Reaktion mit dem Olefin unter Bildung des Hydrazons.



Für den Angriff des Moleküls vor oder während der Decarboxylierung kommen eine Insertion in die allylische C-H-Bindung oder eine En-Reaktion in Frage.

Die Struktur der Hydrazone ist spektroskopisch und durch eine Vergleichssynthese bewiesen.

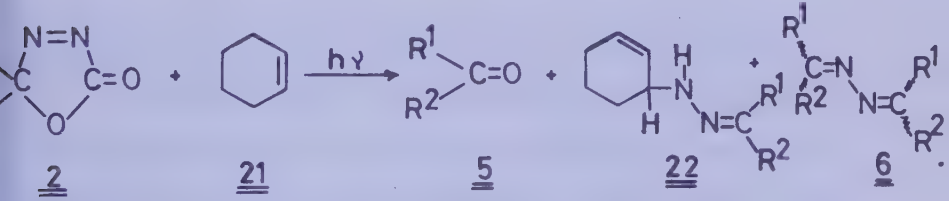


17 → 18 → 16

p $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$
e $R^1 = R^2 = CH_3$
f $R^1 = R^2 =$ Adamantan
h $R^1 = CH_3$, $R^2 = C_2H_5$

Bei 16e und 16p findet bei Raumtemperatur eine Dimerisierung zu Hexahydro-1,2,4,5-tetrazin 19 statt.

Wenn man statt α-Methylstyrol Cyclohexen einsetzt, so entstehen die analogen Hydrazone.



2 + 21 → 5 + 22 + 6

D EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines

Die UV-Spektren wurden mit einem Beckmann-Spektrometer 221, die H-NMR-Spektren mit einem A-60-A-Gerät der Firma Varian, die ^{13}C-PFT-NMR-Spektren mit einem HFX-90-Gerät der Firma Bruker und die Massenspektren mit einem MS-9-Gerät der Firma AEI aufgenommen.
Die UV-Spektren für die kinetische Untersuchung wurden mit einem Cory 118 C aufgenommen.
Die Belichtung wurde in einer kombinierten Mess- und Bestrahlungsapparatur DMR 21 (Doppelstrahl registrierendes Spektralphotometer der Firma Carl Zeiss Oberkochen)[51].
Die Absorptionsdiagramme wurden von automatisch gemessenen Daten durch Computerausdrucke erhalten. Dazu wurden Standardprogramme wie z.B. "KINETIB" für CDC 3300 oder HF 9820 A benutzt.

2. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der 2-Oxo-5,5-Polymethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole 2

Cycloalkanon-Semicarbazon (33mMol) wird in 300ml eisgekühltes Methylenchlorid gegeben und unter Rühren langsam mit 68mMol Bleitetraacetat versetzt. Die zunächst auftretende Gelbfärbung verschwindet nach einiger Zeit. Nach 30 Min. Rühren bei $0^{\circ}C$ werden 300ml Eiswasser und 20ml 2,4M HCl zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 20 Min. gerührt.

Während der gesamten Zeit arbeitet man unter Stickstoff. Man filtriert den Ansatz über Kieselgel, wäscht das Filtrat zweimal mit eiskaltem Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Das Methylenchlorid wird am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur abgezogen. Zurück bleibt eine gelbe, ölige Flüssigkeit (70 - 96% d, Th.), die licht- und wärmeempfindlich ist. Eine weitere Reinigung wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel/Benzol) bei 10°C und unter Lichtausschluß erreicht.

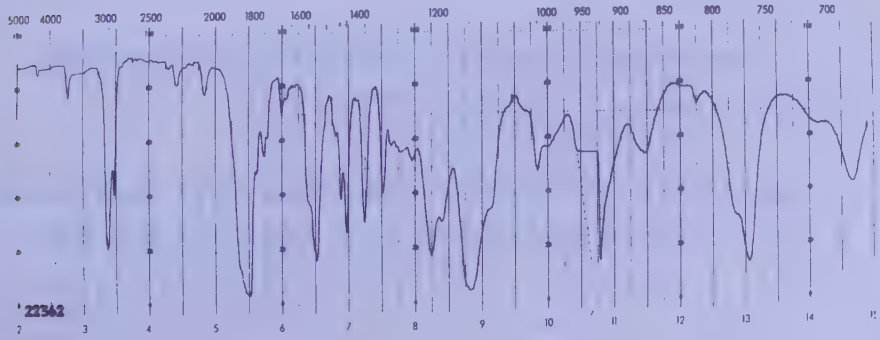
a) Darstellung von 2-Oxo-5,5-tetramethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol 2a

Ansatz: 4,5g Cyclopentanon-Semicarbazon, 27g Bleitetraacetat, 270ml CH_2Cl_2, 270ml H_2O, 16ml einer 2,4 M HCl.

Farbloses Öl, Fp.: 10 - 11°C, Ausbeute 49%

Analyse: Ber.: C 51,43 H 5,71 N 20,00 O 22,86
Gef.: C 51,32 H 5,69 N 20,40 O 22,59

Abb. 13: IR-Spektrum von 2-Oxo-5,5-tetramethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol 2a (reine Phase)



b) Darstellung von 2-Oxo-5,5-Pentamethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol 2b

Ansatz: 5g Cyclohexanon-Semicarbazon, 30g Bleitetraacetat, 300ml Methylenchlorid, 300ml Wasser und 20ml einer 2,4 M HCl.

Das kristalline Produkt, das nach der Entfernung von Methylenchlorid zurückbleibt, wird aus Petroläther (30 - 50°C) vorsichtig umkristallisiert[25].

Fp.: 50-60°C Ausbeute: 38%

c) Darstellung von 2-Oxo-5,5-hexamethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol 2c

Ansatz: 5,6g Cycloheptanon-Semicarbazon, 33,6g Bleitetraacetat, 336ml Methylenchlorid, 336ml Wasser und 22,4ml einer 2,4 M HCl.

Farbloses Öl mit dem Fp. von 14 - 16°C, Ausbeute 32%

Analyse: Ber.: C 57,14 H 7,15 N 16,67
Gef.: C 57,3 H 7,27 N 16,62

d) Darstellung von 2-Oxo-5,5-heptamethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol 2d

Ansatz: 6,5g Cyclooctanon-Semicarbazon, 390ml Methylenchlorid, 39g Bleitetraacetat, 390ml Wasser und 20ml einer 2,4 M HCl.

Die Verbindung ist ein farbloses Öl.

Fp.: 20 - 22°C Ausbeute 33%

Analyse: Ber.: C 59,34 H 7,69 N 15,38
Gef.: C 58,87 H 7,64 N 15,6

e) Darstellung des 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazols von Adamantanon 2f

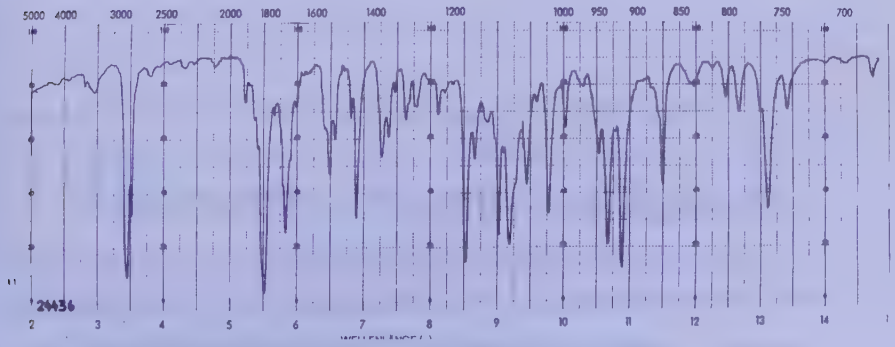
Ansatz: 6,67g Adamantanon-Semicarbazon, 40,0g Bleitetraacetat, 400ml Methylenchlorid, 400ml H_2O und 27ml einer 2,4 M HCl.

Man bekommt eine farblose Verbindung.

Fp.: 114 - 116°C Ausbeute: 50%
(Cyclohexan)

Analyse: Ber.: C 64,07 H 6,79 N 13,59
Gef.: C 64,02 H 6,87 N 13,33

Abb. 14: IR-Spektrum des 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazols von Adamantanon 2f (KBr)



f) Darstellung des 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazols von Campher 2g/2g'

Ansatz: 6,74g Campher-Semicarbazon, 40,4g Bleitetraacetat, 404ml Methylenchlorid, 404ml Wasser und 27ml einer 2,4 M HCl.

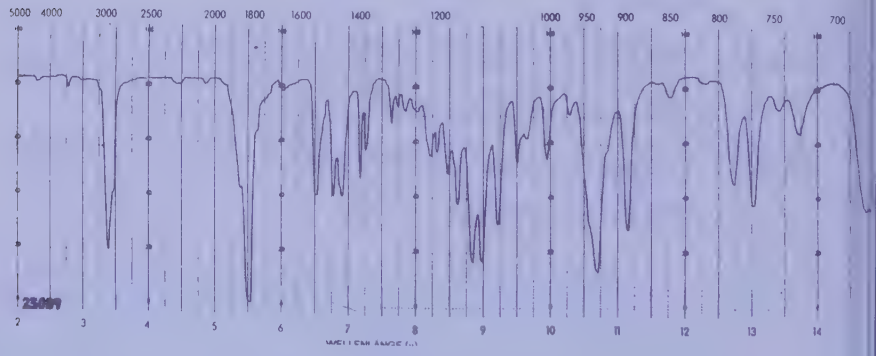
Durch Umkristallisation aus Petroläther (30 - 50°C) bekommt man in 40%iger Ausbeute ein Diastereomerengemisch.

Fp.: 42 - 43°C

Analyse: Ber.: C 63,45 H 7,69 N 13,46

Gef.: C 63,52 H 7,88 N 13,10

Abb. 15: IR-Spektrum des 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazols von Campher 2g/2g' (KBr)



g) Darstellung von 2-Oxo-5,5-dimethyl-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol $2e^{25}$

Ansatz: 10,3g Aceton-Semicarbazon, 42g Bleitetraacetat, 280ml Methylenchlorid, 160ml Wasser und 30ml einer

2,4 M HCl.

Durch Umkristallisation aus Petroläther (30 - 50°) bei -30°C erhält man in 68%iger Ausbeute das 2-Oxo-5,5-dimethyl-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol.

Fp.: 35 - 36°C

3. Darstellung der Diazoverbindungen 7 aus Semicarbazonen

a) Darstellung von 2-Oxo-3-diazoindolin 7l

Ansatz: 6,2g Isatin-Semicarbazon, 373ml Methylenchlorid, 37,2g Bleitetraacetat, 372ml Wasser und 25ml einer 2,4 M HCl.

Bei dem Versuch wurde analog wie bei den 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazolen gearbeitet. Man erhält nach der Säulenchromatographie in 48%iger Ausbeute das 2-Oxo-3-diazoindolin.
Fp.: 145- 146°C

b) Darstellung von Azibenzil 7m

Ansatz: 6g Benzil-Semicarbazon, 36g Bleitetraacetat, 360ml Methylenchlorid, 360ml Wasser und 4,5ml einer 11 M HCL.

Die Darstellung erfolgt analog der Synthese des 2-Oxo-3-diazoindolins. Durch Umkristallisieren aus Äther erhält man ein orange gefärbtes Produkt in 50%iger Ausbeute.

Fp.: 29°C

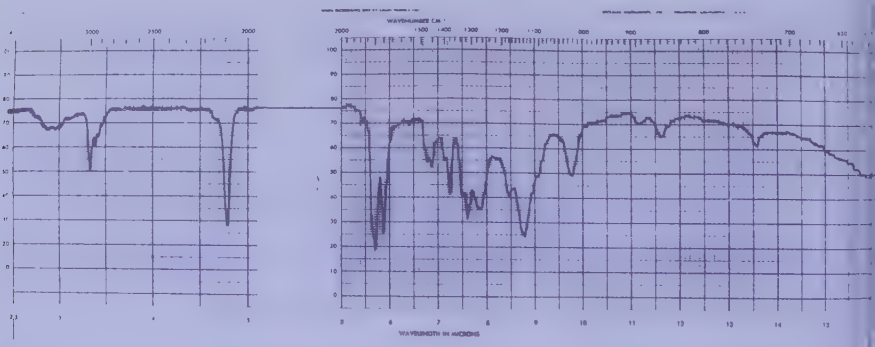
c) Darstellung von 2-Diazo-propylester 7k

Ansatz: 5,9g Brenztraubensäureester-Semicarbazon, 35,4g Bleitetraacetat, 354ml Methylenchlorid, 354ml Wasser und 5,4ml einer 11 M HCl.

Nach dem bekannten Verfahren erhält man nach der Säulenchromatographie die Diazoverbindung in 27 - 29%iger Ausbeute. Es ist eine goldgelbe Flüssigkeit.

Kp_{41} = 65 - 68°C

Abb. 16: IR-Spektrum von 2-Diazo-propylester 7k (reine Phase)



d) Darstellung von Diazoindan 7n

Ansatz: 6,1g Indano-Semicarbazon, 36,6g Bleitetraacetat, 366ml Methylenchlorid, 366ml Wasser und 24ml einer 2,4 M HCl.

Man erhält in 40%iger Ausbeute α-Indanon 5 und in 5%iger Ausbeute α-Diazoindan 7n.

4. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Belichtung der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole 2

Eine Lösung von $7 \cdot 10^{-3}$Mol reiner Ausgangsverbindung in 100ml des jeweils verwendeten destillierten Lösungsmittels wird mit einer 450 Watt-Hanovia-Mitteldrucklampe durch ein Pyrexfilter ($\lambda \geq$ 290 nm) belichtet. Während der Belichtung läßt man aus einer Fritte am Boden des Belichtungsgefäßes Stickstoff durch die Lösung perlen. Wenn das Reaktionsgemisch nach 2o - 3o Minuten, laut Dünnschichtchromatographie, kein Ausgangsprodukt mehr enthält, wird die Belichtung abgebrochen. Nach Entfernung des Lösungsmittels chromatographiert man den Rückstand über Kieselgel.

Bei der Belichtung in Benzol nimmt man als Laufmittel für die Chromatographie Benzol und man isoliert in 97 - 99% Ausbeute die Cycloalkanone.

Bei der Belichtung in Äther chromatographiert man mit Benzol/Äther (10:1) und man erhält ein Gemisch aus den unsymmetrischen und den symmetrischen Azinen, dessen exakte Auftrennung mit Hilfe der Säulenchromatographie Schwierigkeiten bereitet.

In Diisopropyläther erhält man nach der Belichtung und Abziehen des Lösungsmittels ein Gemisch, das bei 14 Torr destilliert wird. Man erhält drei Fraktionen.

Die erste ist das Cyclopentanon 5a, die zweite bei 82°C ist das unsymmetrische Azin 13a und die dritte bei 122°C das symmetrische Azin 6a

Analyse: Ber.: C 69,52 H 10,25 N 20,26
Gef.: C 69,37 H 10,20 N 20,43

Obwohl die Belichtungsprodukte der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole in α-Methylstyrol durch Säulenchromatographie getrennt werden können, kann man die Belichtungsprodukte der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole in Cyclohexen weder durch Säulenchromatographie noch durch Vakuumdestillation trennen.
Die Reaktionsgemische werden gaschromatographisch untersucht.

5. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Cycloalkyliden-äthyliden-hydrazine 11 aus Cycloalkanonhydrazonen 12[52]

100mMol Cycloalkanonhydrazon 12 und 150ml Acetaldehyd werden 20 Min. in Methanol am Rückfluß gekocht. Anschließend nimmt man in Äther auf, trocknet über K_2CO_3, zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab und führt eine gaschromatographische Analyse durch. Wie schon erwähnt gehen diese Verbindungen thermisch in die symmetrischen Azine über. Anstelle der Elementaranalyse wurde daher eine exakte Massenbestimmung durchgeführt.

Verbindung	Molekülpeak	
	ber.	gef.
11a	124,10004	124,09914
11b	138,11569	138,11522
11c	152,13134	152,13062
11d	166,14699	166,14656

6. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Vergleichssynthese der Hydrazone aus Ketonen und 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen 16 aus 1-Brom-2-phenyl-2-propen 17

a) Darstellung von 1-Brom-2-phenyl-propen-2 17[46]

Eine Mischung aus 118g (1Mol) α-Methylstyrol, 89g (0,5Mol) N-Bromsuccinimid, 250ml trockenem CCl_4 und 30g Benzoylperoxid wird 54 Stunden unter Rückfluß gekocht. Danach wird die Lösung abfiltriert und am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel abgezogen.
Der Rückstand wird destilliert.
Man bekommt zwei Fraktionen. Die erste ist das nicht umgesetzte α-Methylstyrol und die zweite bei 90°C (5mm) das 1-Brom-2-phenyl-2-propen.

b) Darstellung des 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propens 18[53]

13,3g 1-Brom-2-phenyl-2-propen werden mit 8,7g Hydrazinhydrat in 26,6ml Alkohol 5 Stunden am Rückfluß gekocht.

Anschließend macht man es alkalisch, nimmt in Äther auf, trocknet über K_2CO_3 und zieht das Lösungsmittel ab. Man erhält das 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen 18 in 60% Ausbeute.

c) Darstellung der Hydrazone aus Ketonen und 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen 16[52]

1,8g (12mMol) des 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propens werden mit 29mMol eines Ketons in 25ml Methanol 20 Min. am Rückfluß gekocht. Dann nimmt man in Äther auf, trocknet über K_2CO_3 und zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird durch Chromatographie an Kieselgel und Benzol/Petroläther/Äther (2:2:1) als Laufmittel gereinigt. Man erhält in 50 - 70%iger Ausbeute die Hydrazone aus Ketonen von 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen.

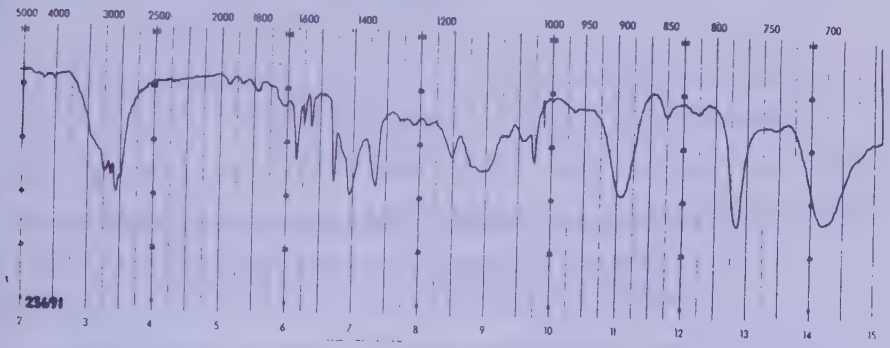
c_1) Darstellung des Hydrazons aus Aceton und 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen 16e und des entspr. Hexahydro-1,2,4,5-tetrazins 19e

Ansatz: 1,8g 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen, 1,7g Aceton, 20ml Methanol

Man arbeitet mit der vorher beschriebenen Arbeitsvorschrift und isoliert nach der Säulenchromatographie das Acetohydrazon des 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen in 70% Ausbeute.
Diese Verbindung ist in Lösung sehr stabil.

Analyse: Ber.: C 76,69 N 14,80 H 8,51
Gef.: C 77,01 N 14,87 H 8,81

Abb. 17: IR-Spektrum des Hydrazons aus Aceton und 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen 16e (reine Phase)

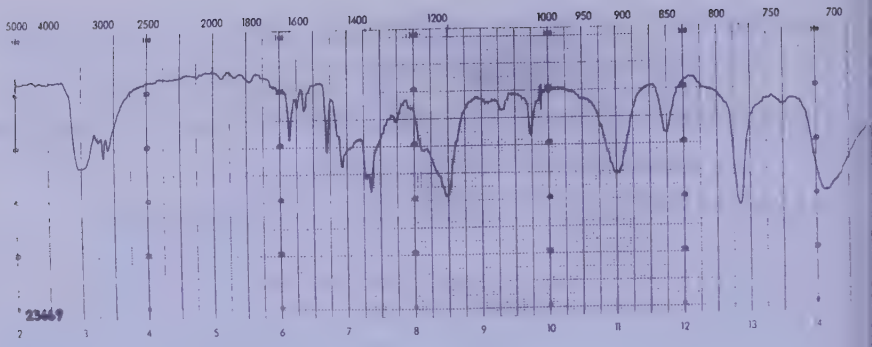


In reiner Form zersetzt sie sich bei Raumtemperatur, unter Bildung des dimeren Produktes, Hexahydro-1,2,4,5-tetrazin. Das Hexahydro-1,2,4,5-tetrazin läßt sich durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Benzol/Petroläther/Äther 2:2:1) in 40% Ausbeute rein isolieren.

Eine Elementaranalyse des Hexahydro-1,2,4,5-tetrazins 19c ist nicht möglich, weil sich die Verbindung bei Raumtemperatur und in kurzer Zeit unter Gasentwicklung zersetzt.

Charakterisiert ist die Verbindung durch das IR-, H-NMR- und das Tieftemperatur-^{13}C-NMR-Spektrum.

Abb. 18: IR-Spektrum des Hexahydro-1,2,4,5-tetrazins 19e (reine Phase)



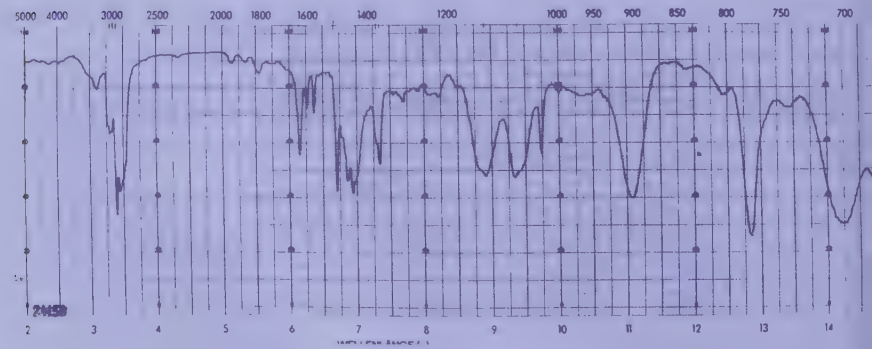
c$_2$) Darstellung des Hydrazons aus Methyläthylketon und 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen 16h

Ansatz: 1,9g 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen, 2,2g Methyl-äthyl-keton, 25ml Methanol

Diese Verbindung wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift hergestellt.

Eine Elementaranalyse und eine Siedepunktsbestimmung ist nicht möglich, aus den vorher schon erwähnten Gründen.

Abb. 19 IR-Spektrum des Methyläthylketohydrazons des 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen 16h (reine Phase)



c$_3$) Darstellung des Hydrazons aus Adamantanon und 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen 16f

Ansatz: 1,8g 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen, 2,5g Adamantanon, 30ml Methanol

Man arbeitet analog wie bei den anderen schon erwähnten Hydrazonen und bekommt ein Gemisch aus dem Adamantanon-hydrazon des 1-Hydrazino-2-phenyl-2-propen und dem symmetrischen Azin, dessen Auftrennung mit Hilfe der Säulenschromatographie Schwierigkeiten bereitet.
Das Hydrazon ist durch das H-NMR- und Massenspektrum charakterisiert. Wegen seiner leichten Zersetzung kann keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

7. Gaschromatographische Untersuchungen

$7 \cdot 10^{-3}$Mol der 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole werden in dem jeweiligen Lösungsmittel belichtet und die Belichtungsprodukte gaschromatographisch untersucht.
Dazu dient eine 2m Metallsäule (10% X E 60). Die Arbeitstemperatur beträgt bei Benzol und Äther 230°C, bei Olefin 170°C.
Die Benzolphotolysen zeigen die einheitliche Bildung der Ketone.
Die Belichtung in Äthern und Triäthylamin liefert außer den Ketonen noch die unsymmetrischen Azine 11 und die

symmetrischen Azine 6.

Die Belichtung in α-Methylstyrol ergibt die Ketone und die Hydrazonderivate; in Cyclohexen die Ketone 5, Hydrazonderivate 22 und symmetrischen Azine 6.

Man kann diese Produkte durch die Retentionszeiten (GC) charakterisieren.

B. LITERATURVERZEICHNIS

1. C.D. Saltmarsh u. R.G.W. Norrish, J. chem. Soc. 1935), 455.
2. W. Benson, G.B. Kistiakowsky, J. Am. chem. Soc. 64, 80 (1942).
3. R. Srinivasan, J. Amer. chem. Soc. 81, 1546 (1959).
4. I.D. Delles, L.T. Dodd, L.F. Lowden, F.J. Romano, L.G. Daignault, J. Am. chem. Soc. 91, 7645 (1969).
5. L.D. Hess, J.N. Pitts, J. Am. chem. Soc. 89, 1973 (1967).
6. W.R. Dolbier u. H.M. Frey, J. Org. Chem., Perkin Trans. 1974, 1674.
7. R.S. Givens u. W.F. Oettle, J. Org. Chem. 37, 4325 (1972).
8. R.S. Givens u. W.F. Oettle, J. Am. chem. Soc. 93, 3301 (1971).
9. O.L. Chapman u. G.L. McIntosh, Chem. Commun. 1971, 383.
10. Y. Shyamsunder Rao, Chem. Rev. 64, 353 (1964).
11. O.L. Chapman u. G.L. McIntosh, J. Am. chem. Soc. 91, 4309 (1969)
12. C.D. Gutsche u. B.A.M. Oude-Alink, J. Am. chem. Soc. 90, 3855 (1968).
13. F.G. Bordwell etal. J. Am. chem. Soc. 90 429 (1968).
14. R.B. Woodward u. R. Hoffmann, Die Erhaltung der Orbital-Symmetrie, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr. 1970.
15. J. Saltiel u. L. Metts, J. Am. chem. Soc. 89, 2232 (1967).
16. M.P. Cava, R.H. Schlessinger u. J.P. van Meter, J. Am. chem. Soc. 86, 3173 (1964).

17. S.D. Nowacki, P.B. Do und F.H. Dorer, Chem. Commun. 1972, 273.

18. K.L. Rinehart, J. u. T.V. van Anken, J. Am. chem. Soc. 82, 5251 (1960).

19. C.G. Overberger u. J.P. Anselme, J. Am. chem. Soc. 86, 658 (1964).
C.G. Overberger, R.E. Zangero u. J.P. Anselme, J. Org. Chem. 31, 2046 (1966).

20. J. Moritani, T. Hosokawa u. N. Obata, J. Org. Chem. 34, 674 (1969).

21. G.L. Closs, W.A. Böll, H. Heyn u. V. Dev, J. Am. chem. Soc. 90, 173 (1968).

22. G. Ege, Tetrahedron Letters 1963 (1967).

23. R. Hüttel, K. Franke, H. Martin, J. Riedl, Chem. Berichte 93, 1433 (1960).

24. D.H.R. Barton u. B.J. Willis, Chem. Commun. 1970, 1225.

25. S.L. Lee, A.M. Cameron u. J. Warkentin, Chem. Commun. 1970, 1074; Can. J. Chem. 50, 2326 (1972); P. Knittel, S.L. Lee u. J. Warkentin, Can. J. Chem. 50, 3248 (1972). P. Knittel u. J. Warkentin, Can. J. Chem. 50, 4066 (1972).

26. H. Meier u. I. Menzel, Chem Commun. 1971, 1059; H. Meier u. E.Voigt, Tetrahedron 28, 187 (1972); H. Meier u. M. Layer u. A. Zetzsche, Chem. Zeitung 92, 460 (1974).

27. H.P. Braun, Dissertation; H. Meier unveröffentlicht.

28. Pretsch, Clerc, Seibl, Simon: Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen.
Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1976, S. 1140.

29. C.G. Overberger, J.P. Anselme u. J.K. Hall, J. Am. chem. Soc. 85, 2752 (1963).

30. Sadtler, Standard Infrared Grating Spectra Volume I 712 K.

31. Budzikiewicz, Djerassi, Williams, Mass Spectrometry of Organic Compounds, San Francisco; Holden Dey 1965.

32. E. von Sydow, Acta Chem. Scand. 18, 1099 (1964).

33. A.C. Day, P.Raymond, R.M. Southam u. M.C. Whiting, J. Chem. Soc. C. 467 (1966).

34. D.W. Applequist u. H. Babad, J. Org. Chem. 26, 288 (1962).

35. C. Reid, J. Chem. Physics 18, 1550 (1950).

36. E. Schmitz, A. Stark u. Ch. Horig, Chem Ber. 98, 2509 (1965).

37. E. Voigt u. H. Meier, Angew. Chem. 87, 109 (1975).

38. R.C. Cookson, I.P.R. Stevens u. C.T. Watts, Chem. Commun. 259 (1965).

39. J.B. Stothers, Carbon-13-Spectroskopy, New York u. London; Acad. Pr. 1972.

40. G.J. Karabatzos u. R.A. Taller, J. Am. chem. Soc. 85, 3624 (1963); vgl. auch W.D. Phillips, Ann. N.Y. Acad. Sci. 70, 817 (1958).

41. G. Ahlgren, B. Akermark u. K.-I. Dahlquist, Acta. Chem. Scand. 22, 1129 (1968).

42. O. Diels u. E. Fischer, Chem. Ber. 47, 2043 (1914).

43. D. Elad u. J. Rokach, J. Org. Chem. 29, 1855 (1964).

44. A. Rieche, E. Schmitz u. E. Gründemann, Angew. Chem. 73, 621 (1961).

45. Vgl. dazu G. Ahlgren u. B. Åkermark, Acta Chem. Scand. 21, 2910 (1976).

46. L.F. Hatch u. T.L. Dalton, J. Am. chem. Soc. 76, 2705 (1954).

47. H. Mauser; Publikation in Vorbereitung (1977).

48. H. Mauser, "Formale Kinetik", Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf (1974).

49. R. Frank u. G. Gauglitz, Publikation in Vorbereitung (1977).

50. C.A. Parker, Photoluminescence of Solutions, Elsevier Publish, Comp., Amsterdam 1968.

51. G. Gauglitz u. E. Lüdecke, Z. für analytische Chemie 280, 105 (1976).

52. Analog Houben Weyl 10/2,104 (1967).

53. Analog Houben Weyl 10/2, 7 (1967).

Lebenslauf

Am 25. 2. 1950 wurde ich als drittes Kind der Eheleute Dimitrios Daniil und Eleni Daniil geb. Anargirou in Examilion bei Korinth/Griechenland geboren.
Nach sechsjähriger Volksschulausbildung in Examilion besuchte ich das Mädchengymnasium in Korinth, wo ich im Juli 1968 meine Reifeprüfung ablegte. Im Dezember 1969 kam ich nach Deutschland, um das Studium in Chemie aufzunehmen. Zunächst besuchte ich 3 Monate einen Kurs zur Erlernung der Deutschen Sprache. Nach bestandener Feststellungsprüfung in Deutsch, Mathematik und Chemie immatrikulierte ich mich für das Fach Chemie an der Universität Tübingen im SS 1970. Am 19. Oktober 1972 habe ich die Vorprüfung zur Diplomprüfung und im Dezember 1974 den theoretischen Teil des Hauptdiplomexamens abgelegt. Nach Beendigung meiner Diplomarbeit "Synthese und Photolyse der 2-Oxo-1-oxa-3,4-diazospiro [4,n] alkene-(3)" im November 1975 befaßte ich mich mit der vorliegenden Dissertation, die unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Meier im Organischen Institut der Universität Tübingen durchgeführt wurde.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich den Professoren und Dozenten: E. Bayer, W. Braun, F. Gönnewein, S. Kemmler-Sack, W. Kraus, H. Krüger, D. Krug, U. Kunze, E. Lindner, J. Lorenz, H. Mauser, H. Meier, E. Müller, H. Oberhammer, W. Rüdorff, W. Rundel, F. Seelig, J. Strähle, H. Suhr, W. Zeil

Druck: Polyfoto - Dr. Vogt KG
Forststraße 58, 7000 Stuttgart 1
Telefon 0711/ 61 06 41 / 42

Druck: Polyfoto - Dr. Vogt KG
Forststraße 58, 7000 Stuttgart 1
Telefon 0711/ 61 06 41 / 42